

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und

Redaktion:

Mikrophysik

Herausgeber:

Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger.

Ing. J. Hellmann.

Redaktion: Wien, XIX./₂ Eoicagasse 19.

Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwerth), Professor F. EHRENFHART (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. Feigl (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paulo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Toronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite		Seite
Dr. Georges Denigès: Analyse qualitative	1	Pyrophosphate als Wägungsform in der Mikro-Analyse . .	15
R. Strebinger: Ein neuer Mikrobrenner	14	J. Pollak: Zur Trocknung kleiner Substanzmengen im Vakuum . .	19
R. Strebinger und J. Pollak: Ueber die Verwendbarkeit der		A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924 . .	21

Mit 4 Illustrationen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften. Abonnementspreis für Jahrgang 1926, vollständig: Mk. 16.—. Einzelpreis des Heftes Mk. 4.50.

Eigentümer und Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiflgasse 21.

 Inhaltsverzeichnis für Jahrgang III liegt bei. 

W. MÜLLER

Buchhandlung, Antiquariat und Musikalien

Wien, VII. Stiftgasse 21

Telephon 34-309.

Großes Lager

antiquarischer Gelegenheitskäufe aus allen Gebieten.

Alle Neuerscheinungen

wie Meyers Konversationslexikon, VII. Auflage,
wissenschaftliche und belletristische Werke.

Wir erbitten

Ihre gesch. Anfrage und sind jederzeit zu kostenlosen
und unverbindlichen Preis- und Lieferauskünften gerne
bereit. Der Versand erfolgt nach allen Staaten zu den
entgegenkommendsten Bedingungen.

PAUL HAACK

Wien, IX./3 Garelligasse Nr. 4.

Telephon Nr. 22-0-25.

Postspark.-Konto 48.473.

Alle Apparate für Mikro-Analyse
nach Prof. Pregl.

**Chemische und
bakteriologische Apparate.**

**Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Aetzerei,
Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien.**

**Konstruktionsbureau zur Aus-
arbeitung neuer Apparaturen.**

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und
Mikrophysik.

Redaktionelle Leitung:

Dr. Robert Strebinger

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwerth), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Toronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

IV. Band.

Mit 28 Abbildungen.

Wien, 1926.

Inhaltsverzeichnis.

IV. Band, 1926.

A. Originalabhandlungen:

	Seite
A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924	21, 109, 202
E. M. Chamot and H. I. Cole: The Detektion of Germanium by Microchemical Reactions	97
Georges Denigés: Analyse qualitative	1
Georges Denigés: Utilisation des propriétés catalytiques dans l'analyse micro-cristalline	149
Georges Denigés: A. propos de la recherche de l'ion SO_4^{--} par la Sulfate d'argent	208
Fritz Feigl und Ignaz Pollak: Ueber eine neue Methode zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers	185
R. Grengg: Ueber die sogenannte lösliche Kieselsäure in Kieselgesteinen und verkieselten Gesteinen und ihre Ermittlung . .	129
Gulbrand Lunde: Die neueren Methoden zur Bestimmung kleinster Jodmengen	172
C. W. Mason, with E. M. Chamot: Microscopic detection of Bromides, Hypobromites and Bromates by Means of meta-Phenylene Diamine	145
F. Pavelka: Ueber Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Titan, Zirkonium und Thorium	199
Hans Pettersson: Zum Nachweis der bei Elementverwandlungen durch Atomzertrümmerung entstehenden Produkte	177
J. Pollák: Zur Trocknung kleiner Substanzmengen im Vakuum . . .	19
N. Schoorl: La cristallisation provoquée en microchemie	103
E. Siersch: Vergleichende Versuche über die Mäule- und Phloroglucin-Reaktion beim Nachweis der Verholzung	188
R. Strebing: Ein neuer Mikrobrenner	14

	Seite
R. Strebinger und J. Pollak: Ueber die Verwendbarkeit der Pyrophosphate als Wägungsform in der Mikro-Analyse	15
R. Strebinger und J. Mandl: Die quantitative mikrochemische Bestimmung des Strontiums	168
O. Wintersteiner: Ueber eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen	155

B. Bücherschau:

Kasimir Funk: Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedt-Methode. Verlag von J. F. Bergmann, München, 1925	127
A. Kister: Deutsche Meister der Naturwissenschaft und Technik. Zweite Auflage, Sammlung Kösel, Band 102/103. Verlag J. Kösel, München	128

Originalabhandlungen.

Analyse qualitative.

Micro-cristalloscopie

par le Dr. Georges Denigès,

Professeur de Chimie biologique et médicale à la Faculté de
Médecine de l'Université de Bordeaux.

Le champ d'action de la micro-analyse qualitative ou, plus exactement, de l'analyse qui utilise le microscope pour caractériser les substances les plus variées est des plus étendus puisqu'il confine à l'histologie animale et végétale et embrasse la métalloscopie. Nous n'en comprendrons, dans ce qui va suivre, que ce qu'on peut appeler la micro-cristalloscopie, c'est à dire l'ensemble des moyens de diagnose, par l'examen microscopique des formes cristallines réalisées, par le chimiste lui-même, sur les substances les plus diverses, tant minérales qu'organiques, et avec des masses de matière pouvant être extrêmement réduites.

Le véritable précurseur de la micro-cristalloscopie est Teichmann qui, dans des travaux s'étageant de 1853 à 1857, fit connaître le mode de production des cristaux d'hémine ou chloro-hématine, cristaux qui portent encore, à juste titre, le nom de leur auteur et, à l'aide desquels, on peut déceler les moindres traces de sang.

Il est remarquable de constater que Teichmann et par la spécificité de sa réaction et par son extrême sensibilité qui, dans de bonnes conditions de technique, permet d'obtenir des cristaux d'hémine avec Omg 005, seulement, de sang convenablement dilué, soit environ Omg 00003 d'hématine, réalisa ainsi, d'emblée le type le plus parfait d'une épreuve micro-cristalline.

Cette observation resta isolée et ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard (1866) que Harting eût l'idée de la généraliser et d'essayer de caractériser des substances chimiques par l'examen, au microscope, d'un dérivé de ces substances ayant une forme et parfois, en outre, une coloration particulières.

Mais il faut aller jusqu'aux publications de Streng et Haushofer, en Allemagne; de Klément et Renard, en Belgique; de Pozzi-Escot, en France et surtout de Behrens, professeur à l'Ecole polytechnique de Delft, pour voir la question se développer avec toute l'ampleur qu'elle méritait.

Plus tard, Schoor, d'Amsterdam, de 1907 à 1909, s'attacha plus particulièrement à systématiser les faits acquis et s'attaqua au problème de la séparation des petites quantités de produits minéraux.

A ces noms, dont les principaux des premiers initiateurs de la microchimie sont seuls cités ici, il conviendrait d'ajouter, pour être complet, ceux de bien d'autres chimistes dont les vedettes figurent dans la liste des collaborateurs du périodique „Mikrochemie“ et de citer, notamment, ceux d'Emich (de Graz) et ses élèves, de Kley, continuateur de Behrens, etc., dont les travaux et les traités font, partout, autorité.

L'essor pris par cette branche de l'analyse chimique se comprend aisément si l'on se rend compte de la facilité et de la sécurité avec lesquelles elle apporte au chimiste les preuves les plus indiscutables pour la caractérisation des produits dont il effectue la recherche. Qu'on essaye, en effet, par les méthodes de l'analyse ordinaire de caractériser, d'une manière certaine, un sel insoluble de bismuth, de plomb, de mercure; des édulcorants tels que la dulcine et la saccharine; de sucres tels que le tréhalose; des médicaments de la série salicylique: salol, salophène, aspirine; ou de la série terpénique, telle que la terpine officinale; des produits bio-chimiques tels que la systine, la cholestérine, la cantharidine, etc. et l'on verra le temps, les multiples et souvent laborieuses manipulations, les quantités relativement importantes de produit nécessaires, toutes les difficultés, en un mot, qui se dresseront, devant l'opérateur, pour résoudre ce problème.

Un modeste microscope, l'emploi de quelques dissolvants, de réactifs le plus souvent très simples et inaltérables, de lames et d'agitateurs en verre, des fractions de milligramme de produit suffiront largement, au contraire et en quelques minutes, pour trouver la solution cherchée en faisant usage de procédés micro-chimiques.

Voilà pour la question facilité et rapidité.

Pour ce qui concerne la certitude des conclusions, n'en est-il pas de plus complète que celle, par exemple, qu'on acquiert après avoir amené, en quelques instants, sous forme de cristaux rouges, hexagonaux, d'arséniate d'argent, de faibles anneaux brunâtres d'arsenic pouvant ne pas dépasser en poids 1 à 2 millièmes de milligramme; ou, encore, à l'état successif de cristaux prismatiques de

chlorhydrate et de lamelles hexagonales d'acide libre les moindres parcelles de cystine traitées d'abord par l'acide chlorhydrique concentré puis, après évaporation convenable, par l'eau?

L'installation, malheureusement encore trop coûteuse, et l'adaptation assez longue que réclament les micro-dosages par micro-balances ne se retrouvent pas ici. Bien au contraire, la micro-cristalloscopie appliquée à l'identification de médicaments simples ou complexes et plus généralement de toute substance que le pharmacien et l'expert chimiste sont quotidiennement appelés à examiner, peut se pratiquer dans toute officine, dans tout laboratoire, si modeste soit-il, avec un matériel des plus rudimentaires et avec des quantités de produit presque toujours — on devrait même dire, de préférence — extrêmement faibles, c'est à dire de l'ordre de grandeur de celles dont dispose l'expert dans beaucoup de circonstances. On peut même affirmer que la micro-cristalloscopie est la méthode non pas seulement de choix, pour l'expert, mais celle que lui imposent, le plus fréquemment, les circonstances; celle aussi par laquelle, la microphotographie aidant, il pourra le mieux conserver et établir en justice, les preuves tangibles de ses investigations et le bien fondé de ses conclusions.

Les Techniques de la micro-cristalloscopie.

Les procédés employés en analyse micro-cristalline se réduisent à cinq types:

1° Mise en dissolution du produit, sur lame de verre, dans des dissolvants appropriés et évaporation, totale ou partielle, du dissolvant.

2° Action de réactifs appropriés sur la solution du corps essayé.

3° Action de réactifs appropriés sur le corps solide, même insoluble ou très peu soluble, essayé.

4° Sublimation.

5° Fusion ignée, suivie de refroidissement au sein de dissolvants appropriés tels que le phosphate sodico-ammonique.

Cette dernière technique, la moins générale de toutes, est d'un emploi plutôt rare, aussi ne développerons nous que les autres.

Pendant longtemps, pour la mise en oeuvre du premier type on ne s'est servi que de dissolvants simples; eau, le plus habituellement; alcool; chloroforme; benzène, etc.

L'usage de dissolvants mixtes (chloroforme-acide acétique, chloroforme-alcool, chloroforme-acétone, par exemple), a permis d'étendre le procédé en modifiant le degré de solubilité du produit essayé ou la rapidité d'évaporation de sa solution de façon à obtenir des cristaux plus beaux et plus nets.

Une heureuse innovation, aussi, a été l'emploi de dissolvants simples ou mixtes utilisés successivement et amenant des états chimiques différents et par suite des formes cristallines diverses du produit essayé: c'est ainsi que la cholestérine, traitée d'abord par le chloroforme acétique, donne des aiguilles prismatiques de cette substance, anhydre, et fournit, ensuite les lamelles rhombiques de la cholestérine hydratée quand on dissout les premiers cristaux dans le chloroforme alcoolique.¹ Ajoutons que, dans certains cas, l'usage des dissolvants différents, sans faire changer d'état chimique au produit, fournit des groupements cristallins d'aspects différents et très spéciaux d'un dissolvant à l'autre: c'est ce qui se produit, par exemple, pour la dulcine² selon qu'on la dissout dans l'acide sulfurique et qu'on dissocie par l'eau, la dissolution obtenue ou selon qu'on en évapore la solution acétique.

Un grand nombre de substances, la plupart organiques — notamment les sucres et les alcools plurivalents qui s'y rattachent — se présentent sous forme vitreuse ou globulaire lorsque, dissoutes dans un véhicule convenable, elles sont abandonnées à elles mêmes, soit à chaud, soit même à la température ordinaire, jusqu'à évaporation de leur solvant.

Dans ces conditions, elles ne se prêtent, évidemment, à aucune diagnose immédiate par cristalloscopie, mais, le plus habituellement — à la condition qu'une de leurs formes corresponde à l'état cristallin — on peut en faire dériver des microcristaux et, dès lors, en reconnaître aisément la nature au microscope.

Pour cela, il suffit et en s'aidant de frictions répétées avec la

¹ G. Denigès. — Gazette hebdomadaire des Sciences médicales, de Bordeaux, No. 27, 3 Juillet 1923.

² G. Denigès et R. Tourron. — Bulletin de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, 1922, p. 3.

pointe d'une baguette de verre de mettre le résidu amorphe au contact des cristaux préformés du même produit.

Ce dernier procédé qui n'avait été employé, jusqu'ici, que pour déterminer des cristallisations massives a été étendu tout récemment³ mais en le complétant heureusement comme il va être indiqué, le rendant, ainsi, d'un usage certain et très général.

Lorsqu'on l'applique, en effet à de très petites masses de substance, la cristallisation qu'on obtient, par la friction ou le simple contact avec des cristaux appropriés, est tellement confuse qu'on n'en peut déduire, le plus souvent aucune donnée réellement positive et caractéristique. Mais si, sur le résidu cristallin, on apporte une gouttelette d'un solvant convenablement choisi pour ne dissoudre qu'une partie de la masse restée vitreuse tout en laissant subsister quelques éléments cristallins, moins immédiatement solubles, on voit apparaître, dès que l'évaporation de ce solvant est complète, des cristaux des plus nets et dont les constantes optiques deviennent aisément appréciables et, parfois même, mesurables.

Pour les sucres et les alcools plurivalents, les solvants qui donnent les meilleurs résultats sont: l'acétone ordinaire (propanone); l'acide acétique cristallisable et, surtout, le mélange à volumes égaux de ces deux liquides.

Le deuxième type de procédés est le plus général des cinq et constitue le fond même de la technique micro-cristalline, la condition essentielle étant, pour qu'on puisse l'appliquer, qu'avec ou sans frictions mécaniques préalables, des cristaux suffisamment nets se forment par la réunion des réactifs et des solutions essayées.

Tout récemment,⁴ nous avons étendu cette méthode en employant, comme réactif, du nitrate d'argent en solution ammoniacale plus ou moins forte et agissant, sans évaporation ultérieure, sur des sels dont les anions constituent, avec l'argent, des composés argentiques insolubles dans l'eau et habituellement amorphes quand ils se produisent en l'absence d'am-

³ G. Denigès. — La cristallisation provoquée en microchimie. — Mikrochemie, 1925.

⁴ G. Denigès. — Mikrochemie, 1924, Heft 5/10, Seite 82.

moniaqué. Le milieu colloïdal ne s'oppose pas à cette formation cristalline, l'exemple qui suit est tout à fait probant, à cet égard.

A une gouttelette de sérum sanguin, placée sur une lame de verre, on incorpore une gouttelette de même volume, environ, d'une solution de nitrate d'argent à 3 pour cent additionnée d'une fois et demi son volume d'ammoniaque. Après deux minutes, au moins, de contact, on examine la préparation au microscope, sans la couvrir d'une lamelle, d'abord à la périphérie puis dans les parties les plus centrales et on aperçoit de nombreux cristaux cubiques, tétraédriques ou mâclés en croix, de chlorure d'argent, qu'aucun autre procédé même beaucoup plus, compliqué, ne permettrait d'obtenir avec une si petite dose de chlorure diffusée dans un tel excès de matières albuminoïdes.

Le champ d'action de la micro-cristalloscopie, en ce qui concerne les formes cristallines que peuvent, par exemple, fournir les sels minéraux par double décomposition avec des réactifs appropriés, ne s'arrête pas, comme on pourrait le croire et ainsi qu'on l'a pratiqué jusqu'à ces dernières années, à ceux de ces sels qui sont solubles dans l'eau, mais peut parfaitement s'étendre aux composés salins insolubles ou, tout au moins, considérés comme tels, ou leur très faible solubilité.

C'est ainsi que des cristaux de sulfate de calcium mis, même sous une très faible masse, en présence de gouttes de solutions d'une part de sulfate mercurique, d'autre part, d'acide iodique, se recouvrent très vite, dans le premier cas, de beaux cristaux jaunes, caractéristiques, de turbith, décelant instantanément, de cette façon, l'ion SO_4 du sel et, dans le second cas, d'octaèdres incolores, souvent volumineux, d'iodate de calcium, y démontrant la présence de l'ion Ca^{+2} . C'est ainsi, encore, qu'un seul réactif, le sulfate mercurique acide, mis au contact de parcelles d'oxalate de calcium très divisé et triturées quelques instants avec lui, décèlent bientôt les deux ions constituants ce sel par la formation de cristaux juxtaposés, mais très différents d'aspect, de sulfate de calcium et d'oxalate mercurique.⁵

Il est même très remarquable de constater que, fréquemment, sous l'influence d'un réactif de précipitation donné, les sels solubles

⁵ G. Denigès. — Bulletin de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, 1918, p. 1.

⁶ Ibid., 1921, p. 159.

de tel métal fourniront un précipité amorphe tandis que les sels insolubles de ce métal produiront des micro-cristaux extrêmement nets.

On peut, cependant, même dans le premier cas, tourner la difficulté, soit en mettant, à l'état de siccité, le sel soluble en présence du réactif d'insolubilisation, soit en additionnant sa solution d'un sel alcalin dont l'anion est susceptible de fournir une combinaison, peu soluble, avec le métal qu'on veut caractériser (le bromure de potassium, par exemple, vis-à-vis des sels mercuriques et plombiques solubles, en prenant l'iodure de potassium comme réactif de précipitation).

Matériel et opérations. — Le matériel des opérations micro-cristallines est des plus simples.

Il peut être réduit, outre les dissolvants ordinaires: eau, alcool, acétone, éther, benzène, sulfure de carbone, acide acétique, employés seuls ou mélangés: 1^o à quelques réactifs généraux: acides minéraux habituels, ammoniacque, ou plus spéciaux tels que les nitrate mercurieux, mercurique et argentique, le sulfate mercurique, l'acide iodique, les sulfocyanates et iodures alcalins, etc.

2^o à des baguettes ou agitateurs de verre, effilés à l'une de leurs extrémités sur une longueur de 2 à 4 centimètres, avec un diamètre d'environ 1 millimètre et à extrémité soit arrondie, par fusion, à la lampe d'émailleur, soit usée à la meule ou à la lime en présence d'huile camphrée.

3^o Deux lames de verre pour microscope superposées et séparées, seulement, par deux fragments d'allumettes, serviront d'appareil de sublimation. Quand on le met en oeuvre, on refroidit, localement, la lame supérieure condensatrice, en mettant une forte goutte d'eau au point où devra se faire la condensation.

Quand à la lame inférieure, elle reposera sur un carton d'amiante persoré, à son centre d'un orifice circulaire d'environ 1 centimètre de diamètre et on la chauffe avec une très petite flamme de gaz brûlant à l'orifice d'un tuyau de pipe ou, encore, celle que peut fournir un brûleur à gaz dévissé, la flamme étant canalisée, dans l'un et l'autre cas, par un tuyau de verre, dispositif très facile à construire.

4^o Un petit tube à rebords évasés, pouvant être introduit dans un poudrier qui lui servira de support, par son orifice, peut être utilisé pour obtenir directement, sur lame de verre

deposée sur l'ouverture de ce tube, des cristaux par l'action, plus ou moins lente, de gaz ou de vapeurs arrivant au contact de réactifs appropriés placés préalablement sur la lame; exemples: ammoniac et acide iodique; acide cyanhydrique et alloxane ammoniacale ou pyridique, etc.

A cet appareillage minimum, mais suffisant dans maintes circonstances, on pourrait ajouter bien d'autres dispositifs ou appareils. On consultera utilement, à ce sujet le remarquable „Mikrochemisches Prakticum“⁷ du Professeur Emich, de publication toute récente.

Modes d'obtention des micro-cristaux. — Ils sont des plus variés on peut classer les principaux d'entre eux, comme suit:

Micro-cristaux obtenus:

1^o Sans changement temporaire ni définitif dans la nature chimique du produit essayé et

A. — Par
sublimation.
Ex.:

- | | |
|---|---|
| { | <p>Jode. — Cristaux brun ardoisé (système hexagonal).
L'addition d'une goutte de nitrate mercurieux les transforme en un mélange de cristaux rouges d'iodure mercurique et jaune d'iodure mercurieux, les uns ou les autres étant prédominants ou presque exclusifs, selon les doses relatives d'iode et de réactif.</p> <p>Anhydride arsénieux. — Petits cristaux octaédriques, quand on ne refroidit pas la lame condensatrice; si non globules de As_2O_3.</p> <p>Jodure mercurique. — Le produit sublimé en est la variété jaune, devenant rouge par frictions avec baguette de verre et surtout le cuivre.</p> <p>Terpine. — Se sublime en aiguilles anhydres. L'addition d'une goutte d'alcool à 80—85 degrés donne, après évaporation, des cristaux hydratés.</p> <p>Aspirine.</p> <p>Cantharidine. — Cristaux tabulaires ou en prismes aiguillés, rendus encore plus nets par addition puis évaporation d'une goutte de benzène.</p> |
|---|---|

⁷ München, Verlag von J. F. Bergmann, 1924.

B. — Par évaporation de solvants uniques ou successifs, simples ou mixtes.
(Ces dissolvants étant le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone, l'acétone, l'éther, l'alcool, l'acide acétique et l'eau)

sans frictions
ni intervention
de germes
cristallogènes
sur le résidu.
Ex.:

Soufre, avec CS_2 puis benzène ou, mieux, un mélange de ces deux dissolvants.

Aspirine et chloroforme.

Benzo-naphtol. — Aspect numulaire, avec le chloroforme, d'arborisations par l'acide acétique. Confirmation coloroscopique (brun foncé) par SO_2H^2+ formol.

α — naphtol et chloroforme: prismes allongés et faisceaux arborescents.

β — naphtol et chloroforme: lamelles rhombiques.

Pyramidon et chloroforme.

Cholestérine et chloroforme acétique: aiguilles anhydres; par addition d'alcool chloroformé: lamelles rhombiques de cholestérine hydratée.

Mannite et eau.

Ex.:

avec frictions
ou intervention
de germes
cristallogènes
sur le résidu

Antipyrine et chloroforme: résidu globuleux devenant cristallin par germe cristallogène d'antipyrine

et, en outre, avec addition, et évaporation d'acétone. { Tréhalose
Erythrite
Inosite

Ex.:

C. — Par addition, d'acides concentrés à des solutions aqueuses d'électrolytes.
Ex.:

Sels de sodium, notamment $ClNa$ et sels de baryum, insolubilisés à l'état de cristaux par ClH concentré.

Acide picrique et acides forts, notamment ClH et SO_2H^2 .

D. — Par dissociation aqueuse. Ex.: { Le chlorhydrate de cystine prismatique traité par l'eau, se dissocie en ClH et cystine hexagonale.
La dulcine, dissoute par SO^4H^2 , s'insolubilise cristallisée, par addition d'eau.

2° Sans changement définitif mais avec changement temporaire dans la nature chimique du produit essayé.

C'est ainsi que les corps à fonction acide ou anhydride acide, insolubles ou peu solubles par nature, salifiés par un alcali caustique ou l'ammoniaque, sont insolubilisés de nouveau — et, très souvent, sous forme cristalline par un acide approprié: ClH ou SO^4H^2 . Tels, sont les acides benzoïque, salicylique, cinnamique hippurique, la saccharine, l'aspirine, etc.

Tels sont encore les sels d'alcaloïdes, en solution aqueuse, qu'une base insolubilise par libération de l'alcalioïde affectant souvent, d'emblée, la forme cristalline.

3° Avec changement dans la nature chimique du produit essayé.

A. — Par suite de combinaisons additives ou substitutives. Ex.: { NH^3 et acide iodique à 10 pour cent donnant des cristaux quadratiques d'iodate d'ammonium.
Cystine et ClH concentré donnant des cristaux de chlorhydrate de cystine.
Hématine et ClH donnant de l'hémine.

de produits et de réactifs	sans l'intermédiaire d'agents ralentissant la cristallisation et avec ou sans frictions	{	Sels de Ca et SO^4H^2 ou IO^3H .
			Sels de Ba et Sr et IO^3H .
			Acides arsénique et phosphorique avec le nitrate d'argent
			ammoniacal
			Sels de potassium et acide picrique ou chloroplatinique.

B. — Par suite de doubles décompositions	dissous ou liquides	Sels de stovaine et acide picrique. Aspirine ammoniacale et nitrate de Ag ou Hg'.
	avec l'intermédiaire d'agents ralentissant la cristallisation. Ex.:	Sels mercuriques (tels que Hg Cl^2) et IK, en présence de Br K.
	de produits insolubles et de réactifs solubles	$\text{SO}^4 \text{Ca}$ et $(\text{NO}^3)^2 \text{Hg}$, d'une part et $\text{IO}^3 \text{H}$, de l'autre. Oxalate de Ca et $\text{SO}^4 \text{Hg}$, donnant, simultanément: oxalate mercurique et sulfate calcique cristallisés. $\text{SO}^4 \text{Pb}$ et iodure de potassium. Tartrate monopotassique et acétate de Calcium.
	de produits dissous et de réactifs solubles mais ces derniers employés à l'état solide	sels d'aconitine et cristal de IK
C. — Par suite de la formation de sels doubles. Ex.:	SO^2 avec azotate de cadmium et aniline donnant du sulfite d'aniline et de cadmium en cristaux hexagonaux.	
	Sels de bismuth et chlorhydrate d'urotropine fournissant des cristaux (système hexagonal) de chlorobismuthate. Sulfocyanate cobalto-mercurique, $\text{CN:S}^2 \text{Co}$, $(\text{CN:S})^3 \text{Hg}$, obtenus en magnifiques rhombes bleus en mettant, en présence, un excès de sulfocyanate d'ammonium et un sel de mercuricum et de cobalt.	
D. — Par suite de modifications	CS^2 chauffé, avec des sels mercuriques, en tubes scellés, perdant son C à l'état de CO^2 et donnant des combinaisons: $\text{Hg}(\text{SHg})^2 \text{A}'$ et $\text{Hg}(\text{SHg})^3 \text{A}''$ cristallisées.	

plus ou moins profondes dans la molécule chimique du produit essayé ou du réactif employé.	Cl et Br, traités par l'acétate d'urotropine, fournissant des dérivés chlorés et bromés cristallisés.
Ex.:	Br et chlorhydrate d'aniline donnant de l'aniline tribromée.
	Choline, sels de triméthylamine, hordénine, traités par l'iode ioduré concentré, donnant des dérivés iodés cristallisés.
	Dulcine traitée par NO^3H , se transformant en dulcine nitrée, insolubilisée, en cristaux par addition d'eau.
E. — Par oxydation	directe — Ex.: As transformé en As^2O^3 par oxydation spontanée dans une atmosphère oxygénée telle que l'air.
	indirecte — Ex.: Vanilline, transformée en déhydrativanilline par Fe Cl^3 au bain d'eau bouillante.
	catalytique — Ex.: Vanilline transformée dans le même produit, en présence d'oxygène, par le suc de <i>Russula delica</i> .
F. — Par catalyse	L'agent catalyseur étant caractérisé par les cristaux dont il détermine la formation et sans participer à leur composition.
	Tel est l'acide cyanhydrique agissant sur un mélange d'alloxane et d'ammoniaque ou de pyridine.
G. — Par procédés mixtes	L'acide urique transformé, par l'acide azotique, en alloxane et cette dernière transformée, à son tour, en cristaux d'oxaluramide par NH^3 en présence de CyK.

Le champ d'études de la micro-cristalloscopie est donc fort étendu ainsi qu'on en peut juger d'après les données précédentes montrant le nombre considérable des circonstances et des réactions, d'ailleurs très variées, où elle peut intervenir.

Aussi, ses applications possibles, dans tous les domaines de la chimie, sont elles considérables.

En outre, elle allège beaucoup le travail de l'analyste et permet de multiplier, dans peu de temps, recherches et nouvelles acquisitions scientifiques.

Elle passionne, même, le chercheur qui s'y livre, non seulement par la facilité avec laquelle elle fournit des résultats nouveaux mais

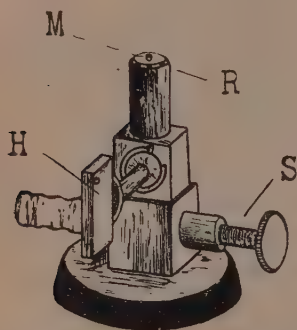
même par la beauté des préparations que souvent elle offre à son oeil émerveillé et qui ont comme un réel caractère d'art.

Toutes ces raisons paraissent plus que suffisantes pour démontrer plus que l'utilité, mais la nécessité même pour le pur chimiste, le biochimiste et le pharmacien de connaître, les grandes lignes au moins, de cette intéressante et fructueuse partie de la science analytique.

Ein neuer Mikrobrenner.

Von R. Strebing, Wien.

Wenn es sich um das Erhitzen von Substanzen in Gefäßen mit flachem Boden handelt, ist die Flamme eines gewöhnlichen Mikrobrenners („Dackelbrenner“) wegen ihrer langgestreckten kegelförmigen Gestalt nicht recht brauchbar, es sind dabei zu solchen und ähnlichen Zwecken, wie z. B. zum Erhitzen des Destillationskolbens beim Mikro-Kjeldahl nach Parnaß-Wagner, schon Flammenkranzbrenner im Gebrauch. Im nachstehenden sei nun ein Mikrobrenner* beschrieben, der sowohl als einflammiger Mikrobrenner (nach der Art der „Dackelbrenner“) zu verwenden ist, wie



auch durch eine einfache Drehung des Hahnes sofort als Flammenkranzbrenner benützt werden kann. Am Brennerrohr befindet sich eine Mitteldüse M, durch welche das Leuchtgas ausströmt, wenn der Hahn H in vertikaler Stellung steht. Wird der Hahn horizontal gestellt, tritt das Leuchtgas durch die Randdüsen R aus. Während der Umstellung tritt jedoch niemals eine Unterbrechung in der Gas-

zufuhr ein, so daß das Leuchtgas im Mikrobrenner, einmal entzündet, immer brennt, ob nun der Hahn horizontal oder vertikal gestellt wird, demnach jeweils ohne neu anzünden zu müssen, eine einfache Flamme oder einen Flammenkranz liefert. Die Schraube S dient zur Regulierung der Leuchtgaszufuhr und kann damit die Gasmenge so gedrosselt werden, daß noch Flämmchen von der Größe eines Stecknadelkopfes erhalten werden können. Zum Erhitzen der Mikro-Kjeldahl-Aufschlußkölbchen habe ich den Brenner mit Vorteil verwendet.

* Der Mikrobrenner kann von der Firma Karl Wegrich, Wien, VII. Kaiserstraße 100, Konstruktionswerkstätte für Optik, Mechanik und Elektrotechnik, bezogen werden.

Ueber die Verwendbarkeit der Pyrophosphate als Wägungsform in der Mikro-Analyse.

Von R. Strebinger und J. Pollak.

(Aus dem Institut für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.)

Die großen Molekülkomplexe der durch Alkali- oder Ammonphosphat gefällten Metall-, Alkali- oder Ammoniumphosphate, bzw. die aus letzterem durch Glühen gewonnenen Metallpyrophosphate, lassen es vorteilhaft erscheinen, dieselben als Wägungsformen in der Mikroanalyse zu verwenden. Untersucht wurden vorläufig die entsprechenden Verbindungen des Mangans, Zinks und Kobalts. Schon nach den ersten Versuchen waren wir gezwungen, die Kalium- und Natronphosphate als Fällungsmittel auszuschalten, da mit diesen keine brauchbaren Werte erzielt werden konnten. Die Anwendung von Di-Ammoniumphosphat ergibt zwar bessere Resultate, doch liegen auch hier die gewonnenen Zahlen außerhalb der noch zulässigen Fehlergrenze. Es scheint, daß einerseits die Zusammensetzung der Metallammonphosphate durch geringfügige Aenderung der Fällungsbedingungen stark geändert wird, so daß ein einheitlicher Niederschlag nicht erhalten werden kann, andererseits enthalten die Metallammonphosphate wechselnde Mengen von Kristallwasser, welches durch einfaches Trocknen bei 110° nicht zu entfernen ist, so daß alle Zahlen in der Regel zu hoch ausfielen. Trocknet man jedoch wieder höher, sind die Werte viel zu niedrig, offenbar wird dadurch schon ein teilweiser Zerfall der Verbindung bedingt. Weitaus günstiger liegen die Verhältnisse beim Ueberführen der Metallammonphosphate in die entsprechenden Pyrophosphate, vorausgesetzt allerdings genaues Einhalten der Fällungsvorschrift und ein gewisses Grenzwertintervall in der Konzentration der zu bestimmenden Metallsalzlösung, über ein gewisses Konzentrationsmaximum sind die Werte zu hoch, während unter einem gewissen Konzentrationsminimum schon unregelmäßige Zahlen resultieren, wobei es sich im letzteren Falle hauptsächlich um Fehler handeln dürfte, die bei allen analytischen Operationen auftreten. Ausgehend von den bei den Untersuchungen für makroanalytische Zwecke gewonnenen Tatsachen, haben wir für Mangan, Zink

und Kobalt die nachstehend angegebenen Analysenvorschriften ausgearbeitet.

Mangan.

1 bis 2 ccm der mit NH_3 eventuell vorher neutralisierten Probelösung werden im Wasserbad bei zirka 80° mit 2 ccm einer 5%igen Di-Ammonphosphat-Lösung versetzt und durch 10 Minuten ein langsamer Luftstrom durchgeleitet.¹ Nach dieser Zeit ist der gebildete Niederschlag grob kristallinisch. Die Proberöhre wird in kaltes Wasser eingesetzt und nach 10 Minuten mit Hilfe der automatischen Filtriervorrichtung nach O. Wintersteiner² in dem Mikro-Neubauertigel filtriert. Gewaschen wird abwechselnd mit Alkohol und einer 1%igen Lösung von NH_4NO_3 , bis der Niederschlag quantitativ im Tiegel ist. Zuletzt saugt man einige Tropfen Alkohol durch. Zur Ueberführung des Niederschlages in $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wird der Mikro-

$$1 \text{ ccm} = 0,7491 \text{ mg Mn}$$

Nr.	ccm	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Gefunden Mn in mg	Differenz in mg
1	4	7,869	3,044	+ 0,048
2	4	7,853	3,038	+ 0,042
3	3	6,000	2,321	+ 0,074
4	3	5,989	2,317	+ 0,070
5	2	3,885	1,503	+ 0,005
6	2	3,880	1,502	+ 0,004
7	2	3,895	1,507	+ 0,009
8	2	3,891	1,505	+ 0,007
9	1	1,927	0,746	- 0,0031
10	1	1,943	0,7517	+ 0,0026
11	1	1,930	0,7467	- 0,0024
12	0,5	0,953	0,3687	- 0,0058
13	0,5	0,958	0,3706	- 0,0039
14	0,25	0,502	0,1942	+ 0,0070
15	0,25	0,497	0,1923	+ 0,0050

¹ Mikrochemie, 1924, S. 189.

² Mikrochemie, 1924, S. 15.

Neubauer in einen größeren Quarzriegel eingesetzt und im elektrischen Ofen, bei bedecktem Quarzriegel, langsam auf Rotglut erhitzt. Statt des elektrischen Ofens verwenden wir auch mit Vorteil eine Quarzmuffel, durch einen Bunsenbrenner erhitzt; die Muffel muß wegen der reduzierenden Abgase beiderseits durch Deckel verschlossen sein.

Wie ersichtlich, können auf diese Weise am besten Mengen, die zwischen 0,3 mg bis 1,5 mg Mn liegen, bestimmt werden.

Zink.

Die schwach NH_3 -hältige Zinksalzlösung, deren Volumen 3 bis 4 ccm nicht übersteigen soll, wird in der Fällungseprouvette mit 1 bis 2 ccm einer 5%igen Di-Ammonphosphat-Lösung und einem Tropfen einer sehr verdünnten neutralen Lackmuslösung versetzt, unter einem schwachen Luftstrom dann n/50 HCl aus einer Mikropipette so lange zufließen gelassen, bis der Farbumschlag in violett eintritt. Dann im Wasserbad erhitzt, wobei der anfänglich flockige Niederschlag kristallinisch wird und sich am Boden der Eprouvette absetzt. Nach einer halben Stunde wird in kaltes Wasser gestellt, und nach einstündigem Absetzen in den Mikro-Neubauer, wie früher, filtriert, abwechselnd mit 1%iger NH_4NO_3 -Lösung und 50%igem Alkohol gewaschen. Endlich im elektrischen Ofen oder in der Muffel geblüht.

$$1 \text{ ccm} = 1,122 \text{ mg Zn.}$$

Nr.	ccm	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in mg	Gefunden Zn in mg	Differenz in mg
1	2	5,248	2,251	$\Delta + 0,007$
2	2	5,259	2,256	$\Delta + 0,012$
3	1	2,602	1,116	$\Delta - 0,006$
4	1	2,629	1,127	$\Delta + 0,005$
5	1	2,557	1,097	$\Delta - 0,024$
6	1	2,605	1,118	$\Delta - 0,004$
7	0,5	1,340	0,574	$\Delta + 0,013$
8	0,5	1,339	0,574	$\Delta + 0,013$

Kobalt.

Die neutrale Kobaltsalzlösung (2 bis 3 ccm) wird in der Fällungseprouvette im Wasserbad erwärmt, mit einer heißen 5%igen

Di-Ammonphosphat-Lösung (1 bis 2 ccm) tropfenweise versetzt und gleichzeitig ein langsamer Luftstrom durchgeleitet. Nur durch Einhalten dieser Vorschrift erhält man die rote Modifikation des Niederschlages grob kristallinisch. Nach 10 Minuten wird in kaltes Wasser gestellt und kann in bekannter Weise in den Mikro-Neubauer gebracht werden. Man wäscht abwechselnd mit heißem 1%igem NH_4NO_3 und 50%igem Alkohol. Der Niederschlag muß rot und kristallinisch sein, ist er violett oder flockig, kann nicht weitergearbeitet werden. Das Erhitzen muß langsam geschehen, da zu rasches Erhitzen ein Abschleudern der großen Kristalle im Tiegel bedingt.

Bei Mengen, die 2 mg gelöstes Co übersteigen, bekommt man meistens etwas zu hohe Werte; in solchen Fällen ist es ratsam, nach dem Glühen noch einigemal nachzuwaschen.

$$1 \text{ ccm} = 0,1275 \text{ mg Co.}$$

Nr.	Angewendet ccm	Auswage $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in mg	Gefunden Co in mg	Differenz in mg
1	5	1,579	0,6377	$\Delta + 0,0002$
2	5	1,569	0,6337	$\Delta - 0,0038$
3	4	1,250	0,505	$\Delta - 0,005$
4	2	0,618	0,2496	$\Delta - 0,005$
5	2	0,641	0,2588	$\Delta + 0,0038$
6	2	0,627	0,2532	$\Delta - 0,0018$

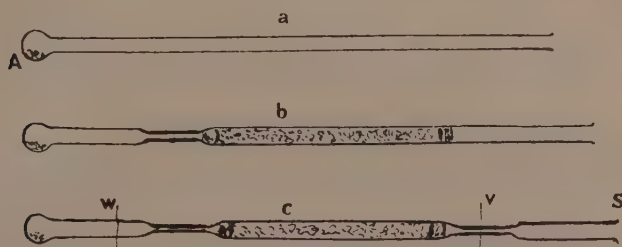
Der Mindestgehalt an Co, welcher noch quantitativ bestimmbar ist, liegt bei 0,15 bis 0,2 mg.

Zur Trocknung kleiner Substanzmengen im Vakuum.

Von J. Pollak.

(Aus dem Chem. Laboratorium des Vereines „Volksheim“, Wien XVI.)

In den meisten Fällen ist der Mikroanalytiker gezwungen, die zur Verbrennung gelangenden Substanzen vorher einer gründlichen Trocknung zu unterwerfen. Wie schwierig es manchmal ist, organische Substanzen, besonders hochschmelzende harzartige Körper, absolut frei von Feuchtigkeit zu bekommen, ist bekannt. Besonders die letzten Reste von Feuchtigkeit werden hartnäckig zurückgehalten, wodurch die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte bei der Elementaranalyse stark beeinträchtigt werden können. Die Analyse einer Reihe harzartiger Körper ergab bei der Verbrennung erst dann richtige Werte, wenn das Trocknen bei Unterdruck vorgenommen und die Substanz entsprechend ihrem Schmelzpunkt erwärmt worden war. Diesem Zwecke dient ein ganz einfaches Apparaten, das jederzeit leicht und schnell verfertigt werden kann. Es bewährt sich besonders gut zur Trocknung der erwähnten Körper im Vakuum, weshalb dessen Herstellung und Verwendung beschrieben werden soll.



Ein vorher gründlich gereinigtes und getrocknetes Glasrohr von 15 bis 20 cm Länge und 6 bis 8 mm äußerem Durchmesser wird an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Die Substanz (2 bis 5 mg) wird nun so in das Röhrchen eingeführt, daß an den Wänden desselben nichts haften bleibt (a) A. In einer Entfernung von 40 bis 50 mm von der die Substanz enthaltenden Kugel läßt man das Glas an dieser Stelle vor dem Gebläse einfallen und erzielt durch Ausziehen des erweichten Rohres eine Verengung. Hinter letzterer wird ein Bäuschchen Watte eingelegt, auf welches

man hirsekorngroßes Chlorkalzium in einer Schicht von 50 bis 60 mm einfüllt. Dazu verwendet man das Präparat, welches zur Füllung der Absorptionsapparate (F. Pregl) dient. Diese Chlorkalziumfüllung wird wieder durch Watte abgeschlossen (b).

Das rechte Ende des Röhrchens zieht man nochmals zu einer Verengung aus und erreicht so bei (S) eine bequeme Möglichkeit für den Schlauchanschluß zur Wasserstrahlpumpe. Mit Hilfe dieses Röhrchens läßt sich ohne Muhe eine bei A befindliche Substanz im Vakuum trocknen. Soll die Substanz während der Evakuierung auch erwärmt werden, so setzt man die die Substanz enthaltende Kugel in die eine Bohrung des Regenerierungsblockes (F. Pregl), während das rechte Ende S mit der Pumpe in Verbindung gebracht wird. Die Trocknung erfolgt ziemlich rasch und meist ist nicht mehr Zeit als eine halbe bis zu einer Stunde erforderlich. Folgt die Analyse nicht unmittelbar nach dem Trocknen, so wird, ohne das Vakuum auszuschalten, die Verengung (v) vor dem rechten Ende des Röhrchens mittels Stichflamme zugeschmolzen. Dies ermöglicht ein längeres Aufbewahren der Substanz im Vakuum selbst und unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Vor der Wägung wird das Röhrchen bei (W) aufgeschnitten und dadurch bequeme Entleerung der Substanz ermöglicht.

Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924.

Von A. Benedetti-Pichler.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Fortsetzung.)

I. Qualitative Analyse.

1. Methodik und Allgemeines.²⁹⁹

a) Lösen: Chamot³⁰⁰ prüft auf Löslichkeit, indem er auf das Tragglas einen kleinen Tropfen des Lösungsmittels gibt, und während er den Tropfen unter dem Mikroskop beobachtet, die feste Substanz in denselben hineinschiebt. Einen Mikroextraktionsapparat, der nach dem Soxhletprinzip arbeitet, beschreibt F. Laquer.³⁰¹ Referent bedient sich einer Vorrichtung nach Büttner,³⁰² die aus zwei ineinanderpassenden Reagenzgläsern, von denen das englumigere und kürzere als Innenkühler dient, improvisiert wird. Das Extraktionsgut kommt in eine kleine Filtrierpapierhülse, die von einem Glasring getragen wird. — Zur Bestimmung der Beeinflussung der Löslichkeit von Bleisulfid durch die Anwesenheit von Bleijonen bediente sich O. Weigel³⁰³ der Teilchenzählung im Ultramikroskop. — Nach C. Stich³⁰⁴ leistet fraktioniertes Lösen bei der Arzneimittelprüfung gute Dienste.

b) Fällern (Durchführung der Fällungsreaktionen): Bezüglich Angaben über Erfassungsgrenze und Emp-

²⁹⁹ Ueber die Untersuchung von Gleichgewichtsverhältnissen an phys.-chem. Systemen mittelst d. Polarisationsmikroskops sehe man: F. E. Wright, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1647; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1071.

³⁰⁰ Ch. M. 276.

³⁰¹ Ztschr. physiol. Chem. 118, 215; Chem. Zentralbl. 1922, II, 973. — Man sehe auch S. W. Clausen, Journ. Biol. Chem. 52, 263; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 531, Heiduschka u. Meisner, Archiv d. Pharmazie 261, 102; Chem. Zentralbl. 1923, III, 931, Th. v. Fellenberg, Referat, diese Ztschr. 2, 23 (1924), und I. Bang, Blut u. 2 ff.

³⁰² Aorg. A. M., II. Bd., 1. Hälfte, S. 419. — Mit Vorteil könnte man sich auch eines verkleinerten Apparates nach N. Ban, Ztschr. angew. Chem. 37, 290 (1924), bedienen.

³⁰³ Sitzber. Ges. z. Förd. ges. Naturw. z. Marburg 1921, 35. Vgl. W. Biltz u. Böttger, diese Ztschr. 2, 61 (1924).

³⁰⁴ Pharm. Ztg. 68, 349; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 309; diese Ztschr. 2, 26.

findlichkeit werde ich mich im folgenden nach Möglichkeit an die Vorschläge von F. Feigl³⁰⁵ halten. Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß L. Koller³⁰⁶ bei der Morphinreaktion mit Mayers Reagenz eine Herabsetzung der Empfindlichkeit durch die Anwesenheit sorbierender Substanz (Holzmehl) beobachtet hat. Er weist darauf hin, daß in der Pflanzenmikrochemie Ähnliches des öfteren zu beobachten sein möge. — Die Fällung der Erkennungsformen wird meist am Objektträger vorgenommen. Ist man genötigt, mit Agenzien zu arbeiten, die Glas angreifen (HF), so empfiehlt Chamot³⁰⁷ das Tragglass mit Zaponlack oder Bakelit zu überziehen, bzw. die Reaktion auf Streifen von Acetylzellulosefilm auszuführen. Um das Ausbreiten der Tropfen am Objektträger zu verhindern, hat von Cordier³⁰⁸ in der Oberfläche desselben durch Einschleifen von Furchen der Tropfengröße entsprechende, kreisförmige oder quadratische Felder abgegrenzt, bzw. die Reaktion auf einem kleinen, runden Deckgläschen, das auf dem Objektträger lag, vorgenommen. Wegen der Wichtigkeit der Kristallisationserscheinungen sei auf die Arbeiten von P. v. Weimarn³⁰⁹ über Dendriten und Kristallskelette, bzw. über die Korngröße der Kristalle,³¹⁰ von A. Johnson³¹¹ über Kristallzwillinge, von G. Kalb³¹² über Gesetzmäßigkeiten beim Aufwachsen von Kristallen auf Unterlagen, von Proth³¹³ bezüglich mikroskopischer Studien über die Kristallformen chemischer Verbindungen, von K. Spangenberg³¹⁴ über Kristalle von Natriumchlorid aus harnstoffhaltigen Lösungen,

³⁰⁵ Diese Ztschr. 1, 4 (1923).

³⁰⁶ Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1918, Nr. 47; man sehe auch unter „Salol“.

³⁰⁷ Ch. M. 151 u. 317.

³⁰⁸ Monatsh. Chem. 43, 526 (1923).

³⁰⁹ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47, 2140; Chem. Zentralbl. 1916, II, 369.

³¹⁰ v. Weimarn, ebenda 47, 2133; Chem. Zentralbl. 1916, II, 370.

³¹¹ Neues Jahrb. f. Min. usw., Beilageband 23, 237; Chem. Zentralbl. 1910, II, 407.

³¹² Chem. Zentralbl. 1917, I, 1063 u. 1920, III, 76.

³¹³ Eine elementare Anleitung: Mikrokosmos 9, H. 14 bis 18 (15/16). — Hier sei auch auf F. Rinne, Kristallographische Formenlehre u. Anleitung z. krist. optischen, sowie röntgenograph. Untersuchungen, 4. und 5. Aufl., Leipzig 1922, verwiesen.

³¹⁴ Ztschr. f. Kristallogr. 59, 375 u. 383; Chem. Zentralbl. 1924, I, 28/1.

von Tammann³¹⁵ über das chemische Verhalten fester Stoffe (Mischkristalle, Schmelzen, Pulver usw.), von G. Roasio³¹⁶ über orientierte Kristallisation von Fe-, Co-, Ni- und Mn-Salzen im magnetischen Feld, von M. Hofsäß³¹⁷ über rhythmische Kristallanordnung und von C. H. Davies³¹⁸ über Liesegangsche Ringe durch langsame Verdampfung der Lösungen verwiesen.

Mit Vorteil nimmt man die verschiedenartigsten Operationen, wie Fällern, Zentrifugieren, Filtrieren, Erhitzen, Sublimieren, in Kapillaren („ausgezogenen Röhrchen“) vor, eine Arbeitsweise, die in den Berichtsjahren von F. Emich³¹⁹ und seinen Schülern³²⁰ ausgebildet wurde. Ueber Spitzröhrchen (Zentrifugierröhrchen) schreiben A. Mayrhofer³²¹ und Chamot;³²² J. Orient³²³ verwendet zur Vornahme von Mikroreaktionen flache Eprouvetten mit trichterförmigem Mundstück. — Bezüglich der „Fadenreaktionen“³²⁴ sei erwähnt, daß Haller³²⁵ das Fixierungsvermögen roher und gebleichter Baumwolle und der Jutefaser für Metallsalze prüfte und dabei fand, daß die Bastfasern eine größere Affinität zu den Metallsalzen besitzen. Auch sollen nach demselben nicht die Zellulose, sondern die Begleitsubstanzen die Ursache der Fixierung sein. Chamot und Cole³²⁶ prüften die verschiedenen Textilfasern (und ihre Vorbehandlung) systematisch auf ihre Eignung bei Anstellung von Fadenreaktionen und kamen dabei zu dem Ergebnis, daß für die Lackmusreaktionen Seide, für die Kongorotreaktionen und die Curcumareaktion Viskose-Seide, endlich für Sulfidfällungen Schafwolle der geeignetste Träger sei. Merkwürdigerweise übersahen auch diese beiden Autoren den

³¹⁵ Ztschr. Elektrochem. 29, 509 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1144

³¹⁶ Ztschr. Kristallogr. 59, 88 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1619

³¹⁷ Ztschr. physik. Chem. 93, 754 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 361.

³¹⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2705 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1055. — Weitere Literatur über diese Erscheinungen findet man ebenda.

³¹⁹ Ztschr. anal. Chem. 54, 493 (1915); 56, 1 (1917); Prakt. 17 u. 30.

³²⁰ A. Fuchs, Monatsh. Chem. 43, 129 (1922), u. E. Reichel, aorg. A. M. 846, II, 846.

³²¹ Ztschr. allgem. öst. Apoth.-Ver. 55, 351 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 382, und Az. 6.

³²² Ch. M. 282.

³²³ Biochem. Ztschr. 135, 182; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 377.

³²⁴ Diese Ztschr. 1, 7 (1923).

³²⁵ Der Textilchemiker u. Kolorist 1920, Nr. 8 u. 9.

³²⁶ Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 969 (1917), und 10, 48 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, I, 1059, und II, 308.

eminenten Pleochroismus der Curcumafärbungen,³²⁷ dessen Beachtung z. B. die Empfindlichkeit und Charakteristik der Borsäurereaktion beträchtlich erhöht. Bei Ausführung von mikrochemischen Farbreaktionen (biologischen Gewebsfärbungen) unter Verwendung eines Mikroskopstativs mit ständig eingeschaltetem Polarisator (auf dessen Wirkung dann eventuell vergessen wird) können grobe Fehler begangen werden, wenn man die Möglichkeit des Vorhandenseins von Pleochroismus nicht in Betracht zieht.

Die zum Austreiben von Gasen (Einwirkung gasförmiger Reagenzien) benutzte Gaskammer,³²⁸ bestehend aus zwei Objektträgern und Glasring, wurde von A. Mayrhofer³²⁹ modifiziert und auch als Mikroexsiccator verwandt.

c) Trennung der festen von der flüssigen Phase: Geringe Niederschlagsmengen, die in einer großen Flüssigkeitsmenge verteilt sind, gewinnt Chamot³³⁰ durch Zentrifugieren in einem Sedimentiertrichter (Scheidetrichter, dessen Halnküken statt der Durchbohrung nur eine konisch endende, zylindrische Vertiefung erhält) oder durch Absitzen in einem Sedimentierkelch nach Spaeth. F. A. Hoffmann³³¹ verwendet zum selben Zweck bei Harnuntersuchungen ein zylindrisches Sedimentiergefäß, an das unten zunächst eine kleine Kugel und hierauf ein Glashahn angeblasen ist (die Trübung sammelt sich in der kleinen Kugel und wird nach Abgießen der Flüssigkeit im Sedimentiergefäß durch Öffnen des Hahnes entleert); eine zweite Vorrichtung gestattet, eine runde Glasplatte gegen die Mündung eines unten in eine Kapillare übergehenden Sedimentierrohres zu pressen: Die Trübung wird beim Zentrifugieren an die Glasplatte befördert, auf der sie dann auch gleich mikroskopisch untersucht werden kann.

Das Filtrationsverfahren von Streng-Hemmes³³² wurde

³²⁷ Steidler, diese Ztschr. 2, 139 (1924).

³²⁸ F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie (Wiesbaden 1911), S. 117. trägern und Glasring, wurde von A. Mayrhofer³²⁹ modifiziert

³²⁹ Az. 7.

³³⁰ Ch. M. 284 u. 165. — Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß van Walsem, Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 62; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 490, eine kleine, zerlegbare, mithin transportable Handzentrifuge beschreibt.

³³¹ Aus der Leipziger medizinischen Universitäts-Poliklinik. Die Vorrichtungen sind von F. Huguershoff, Leipzig, zu beziehen.

³³² Siehe z. B. Prakt. 31.

von Chamot³³³ insofern modifiziert, als er der Kapillare nebenstehende Form gibt, wodurch das Ausfließen des Filtrats bei Unterbrechung des Saugens verhindert wird. F. Emich³³⁴ hatte schon lange ein kürzlich von A. Mayrhofer³³⁵ beschriebenes einfaches Verfahren im Gebrauch, bei dem man derart vorgeht, daß man das Ende eines Kapillarröhrchens mit einem sauberen Watte- oder Asbestbäuschchen verschließt und in die trübe Lösung einsenkt. Das klare Filtrat steigt im Röhrchen infolge der Kapillarkräfte von selbst auf. Durch entsprechendes Neigen oder eventuelles Saugen mit dem Munde kann man leicht nachhelfen. Ist eine größere



Filtrieren nach
É. M. Chamot.

Flüssigkeitsmenge klar zu filtrieren, so biegt man die Kapillare mit Vorteil heberförmig ab;³³⁶ durch Saugen mit der Wasserstrahlpumpe kann die Filtration beschleunigt werden.³³⁷ Chamot³³⁸ schmelzt ein Stückchen porösen Porzellans oder Alundum in die Mündung der Kapillare ein und filtriert ebenfalls unter Anwendung des Vakuums. S. L. Schouten³³⁹ filtriert durch ein Schälchen aus porösem Ton, um kleine Mengen von Flüssigkeiten steril zu erhalten. Mikrofilter, die unter Druck arbeiten, verwenden P. D. C. Kley³⁴⁰ und A. Mayrhofer.³⁴¹ Einen Mikro-ultrafiltrier-Apparat, bei dem die de Haenschen Membranfilter zur Anwendung gelangen, beschreibt A. Thiessen.³⁴²

d) Zur Trennung zweier flüssiger Phasen gibt von Fellenberg³⁴³ einen Zentrifugierscheidetrichter an. Vorteilhafter zieht man die eine der Flüssigkeiten nach F. Emich³⁴⁴ mit einem Kapillarheber ab.

³³³ Ch. M. 287.

³³⁴ Prakt. 32.

³³⁵ Az. 10. — Savage, Journ. App. Micros. 3, 678 (1900); Ch. M. 287, verschloß die Mündung der Kapillare mit einem Filtrierpapierröllchen.

³³⁶ Vgl. auch A. v. Szent-Györgyi u. T. Tomimaga, Biochem. Ztschr. 146, 234 (1924).

³³⁷ F. Emich, Prakt. 34.

³³⁸ Ch. M. 288.

³³⁹ Zentralbl. f. Bakteriöl., Abt. I, 78, 474.

³⁴⁰ M. A. 17.

³⁴¹ Az. 9.

³⁴² Ztschr. angew. Chem. 37, 76 (1924); Chem. Zentralbl. 1924, I, 73; Biochem. Ztschr. 140, 457.

³⁴³ Referat, diese Ztschr. 2, 24 (1924).

³⁴⁴ Z. B. Prakt. 142.

e) Dauerpräparate: R. du Noyer³⁴⁵ empfiehlt einen Kitt, bestehend aus 20 g Lanolin anhydr. und 80 g Kolophonium. Zum Reinigen von Canadabalsampräparaten empfiehlt A. A. Weinberg³⁴⁶ Kochen mit einer Lösung, die 5% Seignettesalz und 0.5% Soda enthält. Selbst bei gänzlich verharzten Präparaten soll sich das Deckglas leicht ablösen.

2. Qualitative Analyse anorganischer Stoffe.³⁴⁷

a) Vorprobe:

Ueber das Auffangen von Lötrohrbeschlügen am Objektträger siehe man P. D. C. Kley³⁴⁸; M. A. Braly³⁴⁹ fängt Metallbeschlüge auf Uhrgläsern auf. P. Gaubert³⁵⁰ untersucht zur Bestimmung von Mineralien den Strich derselben unter dem Mikroskop.

b) Trennungsv erfahren:

Ein Verfahren zur raschen mikrochemischen Isolierung von Kalium und Natrium, basierend auf Entfernung der organischen Stoffe sowie der Salze von Ammonium und Quecksilber durch leichtes Glühen und Ausfällung der Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammon-Gruppe durch Behandlung der Lösung des Glührückstandes mit Bariumkarbonat in der Siedehitze, geben Longinescu und Chaborski³⁵¹ an. Zur Trennung geringer Mengen Fe, Al, Cr, Mn, Zn; Co, Ni; Ba, Sr, Ca fällt K. Zepf³⁵² zunächst mit Ammoniak die Hydroxyde der ersten drei Metalle, hierauf mit Wasserstoffsuperoxyd das Mn, mit Ammoncarbonat die Erdalkalien, worauf in der

³⁴⁵ C. r. soc. de biologie 81, 741; Chem. Zentralbl. 1919, II, 316.

³⁴⁶ Biochem. Ztschr. 125, 300 (1921).

³⁴⁷ Hier wäre eine Einführung in die qualit. Mikroanalyse von P. Proth, Mikrokosmos 10, H. 2, 3, 5 (16/17), anzuführen. Des weiteren sei verwiesen auf: F. Emich, Beispiele aus d. qualitativen Mikroanalyse (ein Vortrag), Öst. Chem. Ztg. 21, 135 (1918); S. Lang, Mikroanalytische Methoden im Färberei- u. Druckereilaboratorium, ebenda 21, 137 (1918); A. Mayrhofer, Nachweis offizineller Salze, Ztschr. allgem. öst. Apoth.-Ver. 55, 305 u. 351; 56, 297 u. 303; 57, 161, 167, 181, 187, 245, 305, 317, 323 u. 329; 58, 23, 29, 35, 41, 47, 57, 67, 79, 91 u. 103; Chem. Zentralbl. 1918, I, 382; 1919, II, 211, u. IV, 983; 1920, IV, 104 u. 700; L. Rosenthaler, Mikrochemie in der prakt. Pharmazie, Schweiz Apoth.-Ztg. 57, 663 u. 679; Chem. Zentralbl. 1920, II, 224.

³⁴⁸ M. A. 274.

³⁴⁹ Compt. rend. 170, 661, u. 174, 1065, und Bull. Soc. franc. Minéral. 46, 7 u. 54; Zentralbl. 1920, IV, 27; 1922, IV, 349, u. 1924, I, 1068.

³⁵⁰ Compt. rend. 177, 960 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 946.

³⁵¹ Bull. Chim. pure et appl. 26, 3 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 944.

³⁵² Metallbörse 13, 652; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 4.

Lösung Ni mit Dimethylglyoxim und Co und Zn mit Ammonmercuri-Rhodanat-Lösung nachgewiesen werden können. Hier mag darauf aufmerksam gemacht werden, daß die derzeit nicht selten anzutreffenden kieselfluorwasserstoffsäuren Salze infolge der Ausfällung von Kieselsäure mit NH_3 die Anwesenheit von Aluminium vorläuschen können. Chamot³⁵³ gibt allgemeine Richtlinien zur Aufsuchung der Kationen auf Grund verschiedener mikrochemischer Vorproben (Löslichkeitsversuche, Gruppenreaktionen).

Zur Feststellung der Anionen empfiehlt Chamot³⁵⁴ entweder das Verfahren von Bunsen-Treadwell oder jenes von C. G. Hinrichs.³⁵⁵ Mit Vorteil könnte man auch den Trennungsgang von L. Fernandes und U. Gatti³⁵⁶ in den Mikromaßstab übertragen. Bemerkt sei nur, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure dabei gleich anfangs durch Ammoniak in Fluorid und Kieselsäure aufgespalten wird.

A. Bolland³⁵⁷ benutzt die Bestimmung der Refraktion nach dem Einbettungsverfahren zur Erkennung einzelner Metallsalze in festen Gemischen. Bearbeitet wurden die Chloride von K, Na; Mg, Ca, Sr, Ba; Co, Ni; Mn, Zn; Pb, Ag und Hg, die Nitrate von Fe, Al, Cr; Cd, Cu und Bi, und die Sulfide von As, Sb und Sn. Ueber die Unterscheidung der Salzminerale durch Einbetten des Mineralpulvers in Kreosot und Cymol sehe man C. Rühle.³⁵⁸ Chamot³⁵⁹ verwendet neben der Kristallform die Bestimmung der Refraktion (Einbettungsverfahren) und das Verhalten im polarisierten Licht zur Unterscheidung von Salzen mit verschiedenem Kristallwassergehalt (z. B.: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

c) Reagenzien:

E. Ludwig und D. Butescu³⁶⁰ sättigen die Reagenzlösungen mit dem zu fällenden Stoff (z. B. Platinchlorwasserstoffsäure mit KCl bis ein Niederschlag entsteht, von dem

³⁵³ Ch. M. 414.

³⁵⁴ Ch. M. 417 bzw. 420.

³⁵⁵ Microchemical Analysis (St. Louis 1904), S. 116.

³⁵⁶ Gazz. chim. ital. 53, I, 108 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, II, 1202.

³⁵⁷ Journ. Pharm. de Belgique 3, 1, 17; Chem. Zentralbl. 1921, II, 977.

³⁵⁸ Kali 8, II, 39; Chem. Zentralbl. 1915, I, 634.

³⁵⁹ Ch. M. 255.

³⁶⁰ Bulet. Societ. de Chim. din Romania 2, 28 u. 32; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 497.

dann abfiltriert wird), um die Empfindlichkeit des Nachweises zu steigern. Chamot³⁶¹ vervollständigt die Ausfällung von in Alkohol unlöslichen Stoffen (CaSO_4), indem er den Probetropfen in eine mit Alkohol gesättigte Atmosphäre bringt (Probetropfen am oberen Tragglass einer Gaskammer, auf deren Boden sich mit Alkohol getränktes Filtrierpapier befindet). Die Anreicherung an Alkohol erfolgt allmählich, also erhält man schöne Kristalle.

Da der Mikrochemiker Tripelsalze sehr häufig als Erkennungsformen benutzt, sei hier auch auf eine Arbeit von F. Ephraïm³⁶² über Tripelnitrite und auf die interessante Theorie von H. L. Wells³⁶³ über die Farbe der Tripelsalze verwiesen.

An Reagenzien wurden in den Berichtsjahren empfohlen von G. Denigès³⁶⁴ Natriumperchlorat als Reagenz auf K, Rb und Cs und ammoniakalische Silbernitratlösung als Reagenz auf Anionen, die mit Silbernitrat in Ammoniak lösliche Fällungen geben, von Vivario und Wagenaar³⁶⁵ Urotropin als Reagenz auf W, Mo; Pt, Ir, Pd, Os; Au, Ag, Hg, Sb (eventuell unter Zusatz von J-K)-Lösung!), Sn, Bi und Mg, und von H. J. Cole³⁶⁶ Urotropin unter Zusatz von Jodkalium als Reagenz auf Pt, Ir, Pd, Au; Ag, Hg; Sb, Bi, Sn und Cd. J. Vermande³⁶⁷ studierte die mikrochemischen Reaktionen der Metallsalze mit Rubidium- und Cäsiumchlorid und fand die folgenden Erfassungsgrenzen für: Mg und Mn: 5 γ, Fe und Ag: 1 γ, Co: 0,5 γ, Al: 0,2 γ, Zn: 0,02 γ. Das o-oxychinolinsulfosaure Kalium (Chinosol) ist nach N. Schoorl³⁶⁸ als mikrochemisches Reagenz auf Cu, Pb, Ag, As, Ba, Sr verwendbar.

d) Nachweis einzelner Elemente und Ionen:³⁶⁹

³⁶¹ Ch. M. 305.

³⁶² Helv. chim. acta 6, 920 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 470.

³⁶³ Amer. Journ. of Science 3, 417 (1922).

³⁶⁴ Ann. Chim. analyt. appl. 22, 103; Chem. Zentralbl. 1917, II, 648 und diese Ztschr. 2, 82; Chem. Zentralbl. 1924, II, 2537.

³⁶⁵ Pharm. Zentralh. 58, 445 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, II, 244.

³⁶⁶ Philippine Journ. of Science 22, 631; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 559.

³⁶⁷ Pharm. Weekblad 55, 1131 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 662. — Vgl. H. Ducloux, diese Ztschr. 2, 108 (1924).

³⁶⁸ Pharm. Weekblad 56, 325; Chem. Zentralbl. 1919, II, 891. — Vgl. hierzu noch das unter „o-Oxychinolinsalze“ Mitgeteilte.

³⁶⁹ Ueber ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung der gasförmigen Hydride durch Glimmentladung, das sogar als Prüfungsmethode auf die Eigenschaft, solche Hydride zu bilden, verwendet werden kann, sehe man F. Paneth M. Matthies u. E. Schmidt-Hebbel, Ber. 55, 775 (1922).

α) Kationen (Metalle):

Kalium:³⁷⁰ Bezüglich der altbewährten Erkennungsform — Kaliumchloroplatinat — wäre zu bemerken, daß L. Raiteri³⁷¹ ihre Refraktion zu $n_{577} = 1,8269$ bestimmt hat; für K_2SiF_6 fand er den Wert $n = 1,339$. Mit den Tartraten und Pikraten der Alkalimetalle hat sich Ed. Justin-Mueller³⁷² beschäftigt. Nach Versuchen des Referenten ist Weinstein als Erkennungsform für Kalium nicht zu empfehlen.³⁷³ Infolge der Uebersättigungserscheinungen ist die Reaktion launisch. Nach Kratzen mit dem Platin draht oder Glasfaden kann auch das als Reagenz verwandte saure Na-Tartrat ähnlich wie das Kaliumsalz in kurzen Stäbchen auskristallisieren. Eine Unterscheidung des Kaliums von Rubidium und Cäsium ist nicht einwandfrei möglich, obschon letztere leichter löslich sind und die Cäsiumverbindung nur in sehr konzentrierten Lösungen gefällt wird. Auch durch Fällung als Pikrat können die genannten drei Alkalimetalle nicht exakt unterschieden werden. Man erhält (zuweilen erst beim Eintrocknen des Tropfens) bei Anwesenheit von K, Rb oder Cs (gelbe) Nadeln und treppenförmige oder gefiederte dünne Blättchen. Ist dagegen nur Natrium anwesend, so erhält man mit Pikrinsäure beim Eintrocknen des Probetropfens am Rande desselben recht charakteristische, dichte Nadelbüschel und in der Mitte des Tropfens ein feines Netzwerk. — Zum lokalisierten Nachweis des K in Karzinomgeweben geht Waterman³⁷⁴ derart vor, daß er das Kalium mittelst des nach Hamburger³⁷⁵ bereiteten Mc Callum schen Reagenzes im Gewebe festlegt und vor der mikroskopischen Untersuchung das Kobaltgelb mit NH_4SH in schwarzes Kobaltsulfid überführt. — G. L. Keenan³⁷⁶ identifiziert K- und Na-Salze in einem festen Gemisch der beiden durch Bestimmung der Refraktion (Einbettungsverfahren).

³⁷⁰ Vgl. J. Kiss er, diese Ztschr. 1, 31 (1923), und L. Rosenthaler, ebenda 2, 29 (1924). Siehe auch unter „Reagenzien“.

³⁷¹ Atti R., Accad. dei Lincei, Roma IV, 31, I, 112; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1002.

³⁷² Journ. Pharm. et Chim. 171, 28, 15; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 520.

³⁷³ Vgl. hiezu J. Kiss er, Pharmazeut. Presse 1923, F. 5.

³⁷⁴ Biochem. Ztschr. 132, 535 (1922). Man sehe auch van Gulik, Lokalisierte Nachweis des K im tier. Gewebe als Kobaltgelb. Archives Néerl. de Physiol. 6, 328 (1922).

³⁷⁵ Vgl. unter Sedimentation.

³⁷⁶ Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13, 122; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1977

Rubidium und Cäsium³⁷⁷ erkennt man nach F. Emich³⁷⁸ auf Zusatz einer mit Chlorsilber gesättigten, stark salzsauren Goldchloridlösung; Rb gibt rote Prismen, Cs schwarze Kreuze (Erfassungsgrenze je 0,1 γ); K gibt unter diesen Bedingungen keine Kristallfällung. Die Reaktion kann auch zum Nachweis von Au (0,01 γ) oder Ag (0,1 γ) verwandt werden.

Ammonium: ³⁷⁹ S. St. Graves³⁸⁰ gibt einen Ersatz für Neßlers Reagenz an, mittelst dessen 1 Teil Ammoniak in 160 Millionen Teilen Wassers nephelometrisch nachweisbar ist. G. Denigès und Barlot³⁸¹ führen an, daß Ammoniakgas, das auf einen Tropfen Jodwasserstoffsäure einwirkt, Kristallisation von Ammonjodat, bzw. Bi- oder Trijodat (Erfassungsgrenze 2 γ NH₃) hervorruft. Kollo und Teodossiu³⁸² prüfen mit einer 1%igen Lösung von Pikrinsäure in käuflichem Formaldehyd, in der bis zur Sättigung Hexamethylentetramin-pikrat aufgelöst wurde. Das NH₃ (auch der Ammoniumsalze) wird durch das Reagenz in Hexamethylentetramin übergeführt, das sich hierauf als Pikrat ausscheidet. Van Zijp³⁸³ führt ebenfalls mit Formaldehyd in Hexamethylentetramin über, das er dann mit Jod-Jodkaliumlösung nachweist.

Natrium: St. S. Miholić³⁸⁴ studierte die Natrium-uranylacetatreaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mg, Cd, Zn und Be. Der Brechungsexponent des Natriumuranylacetats wurde von L. Raiteri³⁷¹ für die Wellenlängen 535, 589 und 671 zu 1,5082, 1,5044 und 1,5003 bestimmt; für das Natriumsilicofluorid (dihexagonal-bipyramidal) gibt derselbe Autor die Refraktionen $n_{589} = 1,3089$ und $\omega_{589} = 1,3125$ an. Besonders interessant ist die Angabe Raiteris, daß das Na₂SiF₆ farblose Kristalle bildet. E. Ludwig³⁸⁵ verwendet als Natriumreagenz eine mit NaCl bis

³⁷⁷ Vgl. unter Reagenzien und unter Kalium.

³⁷⁸ Monatshefte Chem. 39, 775 (1918); Chem. Ztg. 43, 203 (1919), Prakt. 110 und Erich Bayer, Monatsh. Chem. 41, 223 (1920).

³⁷⁹ Vgl. J. Kissler unter „Kalium“, G. Denigès unter „Cyanwasserstoff“, und L. Rosenthaler, diese Ztschr. 2, 29 (1924).

³⁸⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1171; Chem. Zentralbl. 1915, II, 364.

³⁸¹ Compt. rend. 171, 177, und Bull. Soc. Chim. de France [4] 27, 824; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 456, und 1921, II, 474.

³⁸² Bulet. Societ. de Chimie din România 2, 100 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 1007.

³⁸³ Chem. Zentralbl. 1918, I, 773, u. 1921, II, 96. — Siehe auch unter Hexamethylentetramin.

³⁸⁴ Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti u Zagrebu 1920, 15.

³⁸⁵ Vgl. unter Reagenzien.

zur Niederschlagbildung versetzte Lösung von Kaliumpyroantimonat. — Das mikroskopische Aussehen des Natriumsuperoxyds studierte J. Scott.³⁸⁶

Lithium: A. Keilholz³⁸⁷ sucht das Lithium in pflanzlichen und menschlichen Organen spektralanalytisch auf. Bei Zerstäubung mit dem elektrischen Funken ist es noch in der Verdünnung 1:3 Millionen zu erkennen. Die quantitative spektralanalytische Bestimmung erfolgt durch Feststellung der Verdünnung, bei der die Lithiumlinie eben noch sichtbar ist.

Magnesium:³⁸⁸ Lösungen, die auch nur Spuren Magnesium enthalten, geben mit Alkalihypoiodit eine rötliche Färbung und hierauf einen Niederschlag, der einer Eisenhydroxydfällung ähnelt. Die Färbung verwendet G. Denigès³⁸⁹ zur kolorimetrischen Bestimmung des Mg in einem Tropfen Meerwassers. Kunz-Krause³⁹⁰ identifiziert das Magnesiumammonphosphat in Harnsedimenten mittels einer „Zweiphasen-Reaktion“, indem er in Essigsäure löst, mit Ammoniak neutralisiert und Silbernitrat zusetzt: Es entsteht eine gelbe Fällung von Silberphosphat, die sich unter gleichzeitiger Wiederausscheidung von Magnesiumammoniumphosphat auf Ammoniakzusatz löst.

Kalzium:³⁹¹ Die Gay-Lussit-Reaktion wird von H. Molisch³⁹² als empfindlicher Kalziumnachweis empfohlen. Molisch versetzt den Probetropfen mit einem Tropfen 13%iger Sodalösung, worauf zunächst eine flockige Fällung entsteht; nach einiger Zeit erscheinen die prismatischen Kristalle. Nimmt man statt der Sodalösung 50%ige Kalilauge oder ein Gemisch dieser mit einer gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat, so erhält man sechsseitige Täfelchen oder sechsstrahlige Sterne³⁹³ einer Verbindung, der die Formel $2\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wird. Die beiden angeführten Reaktionen gestatten, das Kalzium in einem

³⁸⁶ Chem. Trade Journ. 65, 383 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 63.

³⁸⁷ Pharm. Weekblad 58, 1482 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 112

³⁸⁸ Vgl. L. Rosenthaler, diese Ztschr. 2, 29, und Feigl u. Pavelka, ebenda 2, 85 (1924), und F. Feigl, ebenda 2, 186.

³⁸⁹ Compt. rend. 175, 1206 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 1234.

³⁹⁰ Ber. 53, 1672 (1920).

³⁹¹ Man vgl. auch unter „Besondere Methoden, Zement“, ferner Feigl u. Pavelka, diese Ztschr. 2, 85 (1924), u. A. Ossowski, Roczniki Farmacji 1, 185 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 193, über d. Lokalisierung von CaCO_3 im Pericarpium Piperis nigri u. v. CaCO_3 u. CaC_2O_4 im Pericarpium Fructus Cubebae.

³⁹² Ber. d. d. bot. Ges. 34, 288 (1916).

³⁹³ H. Molisch, ebenda 34, 357 (1916).

Tropfen Wiener Hochquellenleitungswassers nachzuweisen und werden auch von Molisch zum Nachweis des in den Pflanzenzellen enthaltenen Kalziums verwandt. Die Ausführung des Kalziumnachweises mit Schwefelsäure und Alkohol nach Chamot wurde bereits erwähnt;³⁹⁴ J. Kiss^{er}³⁹⁵ trachtet einen lokalisierten histochemischen Kalziumnachweis zu ermöglichen, indem er mit Schwefelsäure versetzten Alkohol als Fällungsreagenz verwendet. Waterman³⁹⁶ behandelt Karzinomgewebe zum lokalisierten Nachweis von Kalzium zunächst mit Schwefelsäure und Alkohol, führt das ausgeschiedene Kalziumsulfat durch Baden in Bleiacetatlösung in Bleisulfat über, das vor der mikroskopischen Untersuchung mit Ammonsulfid geschwärzt (PbS) wird. Daß durch die vielen Zwischenprozesse Verschiebungen des Kalziums erfolgen, betrachtet Waterman selbst nicht als ausgeschlossen. Bei einer kritischen Nachuntersuchung über den Kalknachweis im ossifizierenden Skelett kommt O. Schuscik³⁹⁷ zu dem Schluß, daß die Gipsreaktion am sichersten und empfindlichsten ist, jedoch keinen lokalisierten Nachweis gestattet; ferner daß sich bei keiner der Kalzium-Färbungsreaktionen (mit Ausnahme der Schwermetallmethoden) die Mitbeteiligung der organischen Grundsubstanz ausschließen läßt. — 10%ige Jodsäure verwendet G. Denigès³⁹⁸ als Reagenz auf Ca, Sr und Ba. Lösliche wie auch unlösliche Salze dieser Metalle geben charakteristische Kristallformen: Kalziumjodat bildet längliche Doppelpyramiden, Strontiumjodat stark brechende, kürzere Doppelpyramiden und rhombische Prismen, Bariumjodat Büschel meist gekrümmter Nadeln. Zum Nachweis beider Ionen im Kalziumoxalat behandelt derselbe Autor³⁹⁹ mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Mercurisulfat: Es bilden sich einerseits Gipsnadeln, anderseits kurze Prismen, Pyramiden und Rauten des Quecksilberoxalats. — Zum histochemischen Nachweis des Kalziums benutzt J. Kiss^{er}⁴⁰⁰ auch die Tartratlösung auf Einwirkung einer 10%igen Seignettesalzlösung. Ueber die Pikrolon-

³⁹⁴ Siehe oben unter „Reagenzien“

³⁹⁵ Referat, diese Ztschr. 1, 32 (1923).

³⁹⁶ Biochem. Ztschr. 132, 535 (1922).

³⁹⁷ Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 215 (1921). Hierzu etwa N. Bock, Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 318; Chem. Zentralbl. 1924, II, 372.

³⁹⁸ Compt. rend. 170, 996; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 64.

³⁹⁹ Détermination rapide des concrétions et sables urinaires, Paris 1922, S. 5.

⁴⁰⁰ Beih. z. bot. Zentralbl. I, 39, 116 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 163.

säurereaktion desselben Autors⁴⁰¹ sehe man das Original nach. Nephelometrisch kann das Kalzium mit L y m a n s Reagenz⁴⁰² noch in der Verdünnung 1 : 5 Millionen nachgewiesen werden. — Endlich sei erwähnt, daß Q u e r c i g h⁴⁰³ Kalzit und Aragonit (in Pulverform) unterscheidet, indem er eine halbe Minute mit Kobaltnitratlösung kocht und hierauf mit Ammonsulfid behandelt: Aragonit färbt sich intensiv schwarz, Kalzit höchstens grau. Diese Modifikation der Meigenschen Reaktion ist auch für Gemische der beiden Mineralien, die überdies an sich stark gefärbt sein können, verwertbar und dürfte auch bei mikroskopischen Untersuchungen gute Dienste leisten.

Strontium: Siehe G. Denigès unter Kalzium, und F. Feigl, diese Ztschr. 2, 187.

Barium: G. Denigès⁴⁰⁴ identifiziert Bariumsulfat in rascher und einfacher Weise, indem er ein Körnchen desselben am Platindraht im oberen Drittel einer Weingeistflamme zu Sulfid reduziert, das einerseits mit Nitroprussidnatrium, andererseits mit Jodsäure geprüft wird.⁴⁰⁵ Ueber eine Tüpfelreaktion, die die Unterscheidung von Strontium gestattet, siehe F. Feigl, diese Ztschr. 2, 187.

Radium: Verdünnte Radiumsalzlösungen mit Gehalten bis zu 0,03% geben nach G. Denigès⁴⁰⁶ zum Unterschied von gleich stark verdünnten Bariumsalzlösungen (die federförmige oder prismat. Kristalle liefern) mit Jodsäure Doppelpyramiden. Bei höheren Gehalten der Lösungen lassen sich Radium und Barium jedoch auch durch Jodsäure nicht unterscheiden.

Aluminium:⁴⁰⁷ Van Zijp⁴⁰⁸ verwendet Natriumsalizylat als Aluminiumreagenz. Wenn man den Probetropfen nach Zusatz einer Lösung von Natriumsalizylat und Cäsiumchlorid mit Ammoniak räuchert, entsteht höchstens vorübergehend ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd; beim folgenden Eintrocknen des Tropfens bilden sich nur bei Anwesenheit von Aluminium Nadeln, die sich zu Sphäroiden vereinigen. Chrom scheidet sich als Hydroxyd aus, Eisen macht sich durch die bekannte Farbreaktion

⁴⁰¹ Diese Ztschr. 1, 25 (1923).

⁴⁰² Journ. Biol. Chem. 29, 169; Chem. Zentralbl. 1917, II, 772.

⁴⁰³ Atti R., Accad. dei Lincei, Roma [5] 24, I, 1231 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 1190.

⁴⁰⁴ Bull. Soc. Chim. de France [4] 27, 560; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 550.

⁴⁰⁵ Vgl. unter „Kalzium“.

⁴⁰⁶ Compt. rend. 171, 633; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 318.

⁴⁰⁷ Man sehe auch unter „Besondere Methoden, Zement“.

⁴⁰⁸ Pharm. Weekblad 58, 694; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 226.

bemerkbar und kann überdies die Kristallnadeln braun färben. Einen empfindlichen Nachweis gibt F. W. Atack⁴⁰⁹ an. Die Aluminiumlösung wird zu einem Fünftel ihres Volums mit einer 0,1%igen Lösung von Alizarinrot S und hierauf mit Ammoniak bis zur Purpurfärbung versetzt. Man kocht kurz auf, kühlt ab und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wonach nur bei Gegenwart von Aluminium ein roter Niederschlag oder eine Rottfärbung bestehen bleibt. Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cr und geringe Mengen Fe, endlich die Anwesenheit von Phosphaten beeinträchtigen die Reaktion nicht; größere Eisenmengen sind durch Zusatz von Zitronensäure in Lösung zu halten. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1:10 Millionen. Willstätter, Kraut und Wenzel⁴¹⁰ setzen zum Nachweis von Aluminiumspuren nur einen Tropfen der Alizarinrotlösung zu, lassen jedoch die essigsäure Probe zwei bis drei Tage stehen (Reagenzglasversuch). Ueber die Goppelsröder'sche Al-Morin-Fluoreszenzreaktion hat Erik Schantl⁴¹¹ im hiesigen Institute gearbeitet. — Ueber eine Tüpfelreaktion sehe man F. Feigl, diese Ztschr. 1, 18 (1923).

Eisen: ⁴¹² Einen sehr interessanten Beitrag zum Nachweis des Eisens in pflanzlichen Geweben mit der Berlinerblaureaktion ⁴¹³ lieferte O. Richter.⁴¹⁴ Er unterwirft die Gewebsschnitte einer Vorbehandlung mit Ammoniak. Die Ammonsulfidprobe findet O. Richter in Uebereinstimmung mit Adele Wiener,⁴¹⁵ die Macallum eine Reihe von Fehlerquellen nachweist, in ihrer bisherigen Ausführungsform zu unempfindlich. — L. Tschugajew und B. Orelkin⁴¹⁶ geben eine Farbreaktion an, mit der sich Eisen noch in der Verdünnung 1:100 Millionen nachweisen läßt. Man versetzt zu diesem Zwecke mit Hydrazin,

⁴⁰⁹ Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 936 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 176.

⁴¹⁰ Ztschr. physiol. Chem. 133, 18; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2157.

⁴¹¹ Diss. Techn. Hochschule Graz 1923; F. Emich, Prakt. 104; diese Ztschr. 2, 174 (1924).

⁴¹² Ueber den Nachw. in Papier u. Geweben, R. E. Liesegang, Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 14; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1418; diese Ztschr. 2, 25.

⁴¹³ An dieser Stelle könnte auf eine Arbeit von W. Bachmann, Ztschr. anorg. Chem. 100, 77; Chem. Zentralbl. 1917, II, 748, über das Berlinerblauhydrosol verwiesen werden.

⁴¹⁴ Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 1 (1922).

⁴¹⁵ Biochem. Ztschr. 77, 27 (1916).

⁴¹⁶ Ztschr. anorg. Chem. 89, 401; Chem. Zentralbl. 1915, I, 636. — Hiezu etwa noch Vaubel, Chem. Zentralbl. 1921, IV, 892.

einem Ammoniaküberschuß und alkoholischer Dimethylglyoximlösung und kocht auf: Eisen gibt sich durch eine Rosafärbung zu erkennen. Alkalimetalle und Magnesium stören die Reaktion nicht, doch setzen Al und Zn die Empfindlichkeit derselben stark herab.

Chrom: Zum Nachweis in Silicat-, Carbonatgesteinen und Erzen verwendet O. Hackl⁴¹⁷ die Farbreaktion mit Wasserstoff-superoxyd. Daß Chromisalze leicht Alaune geben, ist bei der Prüfung auf Aluminium zu berücksichtigen.⁴¹⁸ Ueber Tüpfelreaktionen vgl. man F. Feigl, diese Ztschr. 1, 18.

Zirkonium: Nach Bellucci u. Savoia⁴¹⁹ gibt Zirkon in alkalischer Lösung mit α -Nitroso- β -Naphthol grüngelbe Fällungen. β -Nitroso- α -Naphthol gibt dagegen in (eventuell auch stark) salzsauren Lösungen eine Rottfärbung; auf Zusatz von Natriumacetat flockt der Farbstoff aus. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt in neutraler Lösung 1:20.000, in 33%iger Salzsäure 1:10.000. Anwesenheit von Schwefelsäure stört sehr.

Titan: Bezüglich einiger neuer Farbreaktionen sei auf das Werk von A. Rüdigsle⁴²⁰ verwiesen. Ueber die mikrochemische Verwertung

Niob und Tantal: Ueber die Curcumareaktion dieser beiden Elemente sehe man Steidler, diese Ztschr. 2, 141 (1924).

Cer: Ueber Tüpfelreaktionen vgl. F. Feigl, diese Ztschr. 1, 19.

Uran: Eine von H. D. Buell⁴²¹ angegebene Reaktion könnte in der Mikroanalyse Verwertung finden. — Bzgl. Tüpfelreaktion sehe man F. Feigl, diese Ztschr. 1, 17.

Gallium: H. S. Uhler u. Ph. E. Browning⁴²² geben an, daß

Mangan: ⁴²³ An neuen Fällungsreaktionen seien genannt: Nach J. B. Menke⁴²⁴ gestattet Cyanursäurelösung, die, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, mit Mangansalzlösungen erst eine flockige Hydroxydfällung, beim folgenden Aufkochen jedoch stark polarisierende Nadeln gibt, dieses Metall neben Zn, Co, Ni, Al und

⁴¹⁷ Chem. Ztg. 44, 63; Chem. Zentralbl. 1920, II, 478.

⁴¹⁸ Vgl. J. Vermande, zitiert unter „Reagenzien“.

⁴¹⁹ Atti del I. Congr. Nat. di Chim. pura et appl. 1923, 483; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2531. — Man sehe hiezu Steidler, diese Ztschr. 2, 131 (1924), woselbst auch Angaben über die Pikrinsäurefällung und die Curcumareaktion des Zirkoniums und über die Reaktionen des Hafniums.

⁴²⁰ Nachweis, Best. u. Trenn. d. chem. Elemente 5, 1287, und 6, 1540. der Farbreaktion mit Chromotropsäure sehe man Steidler, diese Ztschr. 2, 144 (1924).

⁴²¹ Journ. Ind. and Engin. Chem. 14, 593; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 612.

⁴²² Amer. Journ. of Science [4] 42, 389; Chem. Zentralbl. 1918, II, 885. das Cäsium-Galliumsulfat sehr charakteristische Kristalle bildet.

⁴²³ Vgl. Lauff, referiert diese Ztschr. 2, 70 (1924).

⁴²⁴ Chem. Weekblad 15, 868 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 667

Cr zu erkennen. Van Zijp⁴²⁵ versetzt mit Natriumsalicylat und räuchert mit Ammoniak, worauf bei Anwesenheit von Mangansalzen vom Tropfenrand her lange, beidseitig zugespitzte, hellgrüne Nadeln anschießen, die sich stellenweise sternförmig gruppieren. Zn stört diese Reaktion nicht.⁴²⁶ — Mit Recht zum Nachweis beliebt ist die Oxydation der Mangansalze zu Permanganat. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich nach Versuchen, die Herr Ingenieur F. Vetter in unserem Institute ausführte, besonders die Natriumsuperoxydschmelze (die man besser am Porzellanscherben als auf einem Objektträger ausführt, da letztere meist springen). Auf nassem Wege⁴²⁷ kann die Oxydation zu Permangansäure z. B. im ausgezogenen Röhrchen durch Erhitzen mit Salpetersäure (oder Schwefelsäure⁴²⁸) und Bleisuperoxyd bewirkt werden;⁴²⁹ die Erfassungsgrenze beträgt in diesem Falle einige Hundertstel γ Mn. É. M. Chamot⁴³⁰ dampft mit konz. Salpetersäure ein, löst in verdünnter Salpetersäure und versetzt hierauf (am Objektträger) mit kleinen Portionen Natriumbismutat unter jeweiligem Umrühren. Nach einigem Stehen erscheint eine Rotfärbung und gleichzeitig ein brauner Niederschlag von Manganoxyden, den Chamot nun durch vorsichtigen Zusatz von Natriumthiosulfat in Lösung bringt. Der jetzt farblose, milchige Tropfen wird mit verdünnter Salpetersäure (1:4) versetzt, gut durchgerührt und abermals eine sehr geringe Menge Natriumbismutat zugegeben: Der Tropfen färbt sich rot. Nach eventuellem Zusatz von Rubidiumchlorid und Perchlorsäure sind mit einigem Geschick die bekannten Mischkristalle von Rubidiumperchlorat und Permanganat zu erhalten. J. Helsinga⁴³¹ oxydiert in alkalischer Lösung mit Bromwasser bei Gegenwart von Kupfersulfat; die Erfassungsgrenze (Eprovettenreaktion) ist mit 5 γ angegeben. H. Caron und D. Raquet⁴³² lassen das Oxydationsmittel in saurer Lösung bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Alkalioxalat einwirken: Empfindlichkeit 1:20.000. — Ueber ein (Tüpfel-) Verfahren von F. Feigl sehe man diese Ztschr. 1, 18 und 77.

⁴²⁵ Pharm. Weekblad 58, 694; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 226.

⁴²⁶ Ueber das Verhalten von Al, Cr, Fe sehe man unter „Alumnium“.

⁴²⁷ Vgl. Rüdigsüle, Nachw. Best. u. Trenn. d. chem. Elem. 6, 1621.

⁴²⁸ E. J. Dyrmont, Chem. Zentralbl. 1923, II, 1483.

⁴²⁹ F. Emich, Prakt. 106.

⁴³⁰ Ch. M. 408.

⁴³¹ Chem. Weekblad 19, 274; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 527.

⁴³² Chem. Zentralbl. 1919, IV, 560.

Zink: ⁴³³ Zur Ausführung der Rinmanns-Grün-Reaktion geht F. Emich ⁴³⁴ derart vor, daß er einen 1 mm breiten und 5 bis 10 mm langen Filtrierpapierstreifen (oder eine Asbestfaser) an dem einen Ende mit einem Tröpfchen 10%iger Kobaltnitratlösung, an dem anderen Ende mit dem Probetropfen in Berührung bringt. Die Tropfen dringen im Papierstreifen gegeneinander vor, wobei das Mischungsverhältnis Kobalt zu Zink dem Streifen entlang die verschiedensten Werte annimmt. Bei der folgenden Veraschung tritt an Stellen mit günstigem Mischungsverhältnis (die bei diesem Vorgehen immer vorhanden sein werden) die Bildung von Rinmanns-Grün ein. — Ueber eine Tüpfelreaktion vgl. F. Feigl, diese Ztschr. 1, 17.

Kobalt: Die Boraxperle (0,3 mm Perldurchmesser) gibt noch mit 0,03 γ Co eine deutliche Blaufärbung. ⁴³⁵ Nach T. W. Attacks Vorschrift ⁴³⁶ erhält man mit 1 γ Co in 1 cm³ Lösung mit α -Nitroso- β -Naphthol noch eine deutliche orange- bis weinrote Färbung, die beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bestehen bleibt. J. Bellucci ⁴³⁷ findet den β -Nitroso- α -Naphthol zum Nachweis des Kobalts noch zehnmal empfindlicher: Mit 0,06 γ Co in 1 cm³ Lösung erhält man noch eine blaßrote Färbung. Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Co und Ni nach der Kalziumzinkatmethode sehe man auch Bertrand und Mokagnatz, ⁴³⁸ über Tüpfelreaktionen F. Feigl, diese Ztschr. 1, 16 (1923).

Nickel: ⁴³⁹ Vor Anstellung der Glyoximreaktion ⁴⁴⁰ entfernt Chamoit ⁴⁴¹ etwa vorhandenes Kupfer, indem er den schwach angesäuerten Probetropfen auf ein Zinkblech setzt und ihn so lange immer wieder mit einer neuen Stelle der Oberfläche desselben in Berührung bringt, als sich schwarze Flecken von gefällttem Metall bilden. — F. Emich ⁴⁴² unterscheidet die Kupfer- von der Nickel-dimethylglyoximverbindung durch den Pleochroismus. Die Nickelver-

⁴³³ Vgl. unter „Reagenzien“, und diese Ztschr. 2, 92 (1924).

⁴³⁴ Prakt. 105.

⁴³⁵ Unveröffentlichte Versuche.

⁴³⁶ Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 641 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, II, 491.

⁴³⁷ Gazz. chim. ital. 49, II, 294; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 216.

⁴³⁸ Compt. rend. 145, 924; 175, 112 u. 458; Chem. Zentralbl. 1908, I, 296, u. 1922, III, 1276.

⁴³⁹ Vgl. auch unter Kobalt.

⁴⁴⁰ Vgl. F. Feigl, Oest. Chem. Ztg. 26, 85 (1923).

⁴⁴¹ Ch. M. 411.

⁴⁴² Prakt. 101.

bindung zeigt die rote Farbe, wenn die Polarisationssebene senkrecht zur Längsrichtung der Nadeln steht, während die Kupferverbindung in diesem Falle braun gefärbt erscheint. Auch kristallisiert letztere nicht in feinen Nadeln, sondern zeigt mehr derbe Formen. Ueber die Glyoximreaktion im Dunkelfeld sehe man Kirschner,⁴⁴³ über den Nachweis des Nickels im Stahl M. B. Danheiser.⁴⁴⁴

Ca d m i u m: ⁴⁴⁵ Den sichersten Nachweis dürfte die Schwefelwasserstoff-Fällung in cyankalischer Lösung darstellen. Ueber eine Tüpfelreaktion sehe man F. Feigl, diese Ztschr. 1, 14 (1923).

Kupfer: ⁴⁴⁶ In einer sehr bemerkenswerten Zusammenstellung über die Empfindlichkeit der gebräuchlichen Kupferreaktionen gibt A. Wöber ⁴⁴⁷ die Erfassungsgrenze für die Rotfärbung der Boraxperle bei Zusatz von Zinn zu 0,45 γ Cu bei 1 mm Perldurchmesser an. Mittels der Flammenfärbung sind nach demselben Autor noch 0,02 γ Cu nachzuweisen. 1,2-Diamidoanthrachinon-3-sulfosäure gibt in 1 mm³ natronalkalischer Lösung noch mit 0,003 γ Cu eine blauviolette Färbung. α-Amino-n-Caprinsäure verursacht noch mit 4 γ Cu pro 1 cm³ Lösung einen graublauen Niederschlag. ⁴⁴⁸ F. Feigl ⁴⁴⁹ fällt als Benzoinoximverbindung; J. B. Menke ⁴⁵⁰ führt den Nachweis mit Isatin, das in einem Tropfen 5%igen Ammoniaks gelöst wird. In die rote Lösung bringt man das Kupfer als festes Cuprosalz (Oxydul, Chlorür, Bromür, Jodür, Rhodanür): Es bilden sich fast farblose sternförmige Kristalle. Aus einer pyridinsalzhaltigen, neutralen Kupferlösung fällt Rhodanid nach S p a c u ⁴⁵¹ ein hellgrünes Komplexsalz: (Cu . Py₂) . (CNS)₂, das von Chloroform beim Schütteln mit smaragdgrüner Farbe aufgenommen wird (Empfindlichkeit: 1 : 800.000).

⁴⁴³ Diese Ztschr. 1, 88 (1923).

⁴⁴⁴ Chem. Metallurg. Engineering 23, 777; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1255.

⁴⁴⁵ Vgl. auch unter Kupfer, und diese Ztschr. 2, 92 (1924).

⁴⁴⁶ Siehe auch unter Eisen, Blei und Silber, ferner diese Ztschr. 2, 115, und Rüdigsle, Nachw. Best. u. Trenn. chem. Elemente, 6. Bd., 1413.

⁴⁴⁷ Oest. Chem. Ztg. 21, 105 (1918).

⁴⁴⁸ Lyle, Curtman u. Marshall, Journ. Am. Chem. Soc. 37, 1471 (1915); Großmanns Fortschr. d. Chem. usw. 12, 33 (1916/17).

⁴⁴⁹ Diese Ztschr. 1, 75 (1923).

⁴⁵⁰ Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 199 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, II, 706.

⁴⁵¹ Buletinul Societății de Științe din Cluj 1, 284; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 737.

Baudisch und Rothschild⁴⁵² verwenden die smaragdgrüne Lösung des o-Nitrosophenols in Petroläther als Kupferreagenz. Dem Petroläther wird etwas gewöhnlicher Aether zugesetzt, wodurch sich dann das Kupfersalz mit tiefroter Farbe löst. Die Rotfärbung, die Kupfersalzlösungen mit einer mit Natriumsulfit reduzierten Fuchsinlösung geben, ist nicht charakteristisch;⁴⁴⁷ die Erfassungsgrenze soll nach H. Pfeiffer und Kadletz⁴⁵³ 0,000.000,001 γ betragen.

Die Schönbeinsche Reaktion führen H. und R. Imbert und Pilgrain⁴⁵⁴ derart aus, daß sie zu 5 bis 10 cm³ der neutralen Probelösung 3 bis 4 Tropfen frischbereiteter Guajak tinktur und einige Tropfen 0,15%ige Kaliumcyanidlösung zusetzen. In der Verdünnung 1:2 Millionen erhalten sie noch eine Blaufärbung. Wöber⁴⁴⁷ gibt etwa 0,8 γ Cu pro cm³ als Erfassungsgrenze an.⁴⁵⁵ Die oben genannten französischen Autoren benutzten auch die elektrolytische Abscheidung an Drahtnetzelektroden, verbunden mit der Reduktionswirkung des abgeschiedenen Kupfers auf Molybdänsäurelösung, zum Nachweis. Derart sollen 0,1 mg Cu in 10 cm³ Lösung erfaßbar sein. — Basierend auf der Erscheinung der Verhinderung der verzuckernden Wirkung von Diastase auf Stärke, ist noch 0,001 γ Cu pro 1 mm³ nachweisbar, doch geben auch andere Schwermetalle (z. B. Ag) diese Reaktion.⁴⁴⁷ — Zur Trennung von Cd fällt Menke⁴⁵⁰ das Kupfer mit Rhodanid und Sulfit in essigsaurer Lösung aus. — Tüpfelreaktionen siehe F. Feigl, diese Ztschr. 1, 13 (1923).

Wismut: Als verlässlichste Erkennungsform möchte Referent das Cäsiumjodobismutit⁴⁵⁶ empfehlen, das, am Objektträger nach eventuellem Absaugen der Mutterlauge mit Filtrierpapier mit Natriumstannitlösung versetzt, sich schwarz färbt (metallisches Bi als Pseudomorphose nach dem Bismutit), während die entsprechende Antimonverbindung sich auflöst. Erfassungsgrenze mindestens 0,1 γ Bi. — Die Jodverbindungen von Alkaloiden (noch besser von Antipyrin, Pyramidon) werden von

⁴⁵² Ber. 48, 1660 (1915). Dort auch die Darstellung des Reagenz.

⁴⁵³ Wiener klin. Wochenschr. 30, 1221; Chem. Zentralbl. 1917, II, 767.

⁴⁵⁴ Bull. Soc. Chim. de France 141, 35, 60; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1979. Vgl. G. Poirot, Journ. pharm. et chim. 171 30, 393 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 1516.

⁴⁵⁵ Vgl. L. Rosenthaler, diese Ztschr. 2, 121 (1924).

⁴⁵⁶ A. C. Huysse, Atlas, Tafel 23 (Leiden 1900).

Caille und Viel⁴⁵⁷ zur Erkennung des Bi und des Sb in biologischen Flüssigkeiten verwandt. G. Denigès⁴⁵⁸ weist das Bi als Hexamethylentetramin-chlorobismutit nach: Stark brechende, farblose, rhombische Kristalle (Würfel-, Oktaeder-, Dodekaederformen, sechsseitige Blättchen). Zum raschen Nachweis in Harn und Speichel benutzt D. Ganassini⁴⁵⁹ die Reduktion mit Natriumstannit nach Ausfällung mit Ammoniak; zur Identifizierung zieht er des weiteren die Rubidiumjodobismutitfällung nach Behrens, bzw. die Ueberführung ins Jodid heran. Die Vanino-Treubertsche Reaktion (Bi-Ausfällung mit Stannit) ist nach Erfahrung des Referenten nur dann beweisend, wenn der Niederschlag sich in der Kälte und im Moment des Vermischens der Lösungen (z. B. in der Kapillare) bildet; auch muß er eine rein schwarze Färbung zeigen. — Zur Trennung des Bi von Pb, Cu und Cd im Gang der mikrochemischen qualitativen Analyse hat Herr Ing. Tröstner auf Rat des Referenten die Abscheidung des Bi als basisches Nitrat am Objektträger (Uhrgläschen) versucht. Der Vorgang war der, daß der Tropfen der salpetersauren Lösung der Sulfide auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und hierauf das Eindampfen noch zweimal nach Zusatz je eines Tropfens Wasser wiederholt wurde. Schließlich wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure (1%ig) aufgenommen und die Lösung vom Rückstand abgeschleppt. (Im Rückstand befinden sich neben dem basischen Wismutnitrat auch Spuren Blei.) Die beschriebenen Operationen sind in wenigen Minuten durchgeführt und man wird auch geringe Spuren Bi nicht übersehen. Da das Arbeiten mit kleinen Mengen die meisten Operationen sehr beschleunigt, wird man öfters in der Lage sein, bei mikrochemischen qualitativen Arbeiten quantitative Trennungsverfahren zu benutzen, deren Gebrauch sich beim Arbeiten mit größeren Substanzmengen als zu zeitraubend verbieten würde. Die Thermolumineszenzreaktion von J. Donau⁴⁶⁰ wurde von Paneth und Winternitz⁴⁶¹ zum Nachweis von Wismutwasser-

⁴⁵⁷ Compt. rend. 176, 1759 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1422.

⁴⁵⁸ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1919, H. 1; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 894.

⁴⁵⁹ Boll. Chim. Farm. 61, 321 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 78.

⁴⁶⁰ Vgl. Emichs Bericht, diese Ztschr.

⁴⁶¹ Ber. 51, 1728 u. 1740 (1918). — Man sehe noch H. Scheucher, Monatsh. Chem. 42, 418 (1921), und E. L. Nichols, über Thermolumineszenz von Titandioxyd, Physical Review [2] 22, 420 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1004.

stoff verwandt. Bezüglich der Durchführung der genannten Reaktion empfiehlt es sich, den Wasserstoff mit Kaliumpermanganatlösung und hierauf mit Wasser zu waschen, worauf er noch durch einen Wattebausch filtriert wird. Ferner sehe man F. Feigl, diese Ztschr. 1, 13 (1923) und 2, 187 (1924).

Quecksilber: F. Emich⁴⁰² erhitzt den Probetropfen mit einem einige Millimeter langem Stückchen Kupferdraht von 0,1 mm Durchmesser in einer beiderseits zugeschmolzenen Kapillare am Wasserbad. Der Draht, auf dem sich hierbei in wenigen Minuten das Quecksilber niedergeschlagen hat, wird getrocknet und in einem einseitig verschlossenen ausgezogenen Röhrchen erhitzt; die sich hierbei an der Wandung des Röhrchens abscheidenden Quecksilbertropfchen werden unter dem Mikroskop aufgesucht (Erfassungsgrenze 0,2 γ Hg, auch noch neben der hundertfachen Menge Silber). Zinnober erhitzt F. Emich im ausgezogenen Röhrchen mit Kalk. Ebenso erhitzt Chamot⁴⁰³ Quecksilberverbindungen mit Soda in einer Hartglaskapillare. Zur Abscheidung des Hg aus Lösungen geht dieser Autor derart vor, daß er eine Stahlnadel eintaucht, um die Goldfolie in einer Spirale aufgewickelt ist. Nach einiger Zeit werden Nagel und Folie herausgenommen, letztere getrocknet und dann in einer Kapillare erhitzt. Auch ein Magnesiumspänchen kann zum Niederschlagen des Quecksilbers benützt werden. G. Denigès⁴⁰⁴ weist lösliche wie unlösliche Mercurisalze nach, indem er sie im festen Zustande in einen Tropfen einer 20%igen Jodkaliumlösung (der eventuell auch 20% KBr zugesetzt werden können) einbringt: Es bilden sich rote, kubische Kristalle von Mercurijodid (Würfel, Oktaeder und deren Kombinationen). — Ueber Tüpfelreaktionen siehe F. Feigl, diese Ztschr. 1, 12 (1923). N. A. Tananaeff⁴⁰⁵ tüpfelt auf Zinnchlorürpapier unter Zusatz von Anilin.

Blei:⁴⁰⁶ Ueber einen Vorschlag zur Ausführung der Tripelnitritreaktion sehe man L. T. Fairhall;⁴⁰⁷ etwa vorhandenes

⁴⁰² Ztschr. anal. Chem. 54, 500 (1915).

⁴⁰³ Ch. M. 365. — Vgl. hierzu noch A. Mayrhofer, Ztschr. Allg. Oest. Apoth. Ver. 56, 297 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 211.

⁴⁰⁴ Bull. Soc. pharm. Bordeaux 1919, H. 2.

⁴⁰⁵ Ztschr. anorg. Chem. 133, 372; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2189.

⁴⁰⁶ Man sehe auch den Abschnitt Elektrochemie, Elektrolyse, und Rüdissüle, Nachw. Best. u. Trenn. chem. Elemente 6, 1477.

⁴⁰⁷ Journ. Biol. Chem. 57, 455; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 999; hierzu N. Schoorl, Beiträge z. mikrochem. Analyse 21 (Wiesbaden 1909).

Wismut entfernt dieser Autor zur Hauptsache durch einmaliges Eindampfen der Lösung der Nitate. G. Denigès⁴⁶⁸ weist das Blei in seinen verschiedenen Verbindungen als Jodid nach, indem er z. B. das Sulfat in Substanz in die Mitte eines Tropfens 20%iger Jodkaliumlösung einträgt; das Chlorid, Bromid, Nitrat oder Acetat bringt er in einen Tropfen 20%iger Kaliumbromidlösung, in dessen Mitte er hierauf ein Tröpfchen 20%iger Kj-Lösung einfallen läßt; das Karbonat, Hydroxyd, Phosphat, Arseniat, Molybdat, Rhodanid werden in einem Tröpfchen der Jodidlösung suspendiert, in dessen Mitte hierauf ein Tröpfchen Schwefelsäure (1 : 10) gebracht wird; das Chromat, Fluorid und Cyanid werden durch Erhitzen mit konz. HCl zuvor ins Chlorid, metallisches Blei und das Sulfid durch Lösen in Salpetersäure ins Nitrat übergeführt. — Vom Nachweis durch Ueberführung ins basische Chromat ist wegen Launenhaftigkeit der Reaktion abzuraten. — Ueber den Nachweis in Pflanzenaschen und die Absorption und den Transport von Blei in den Pflanzen sei auf G. Hevesy⁴⁶⁹ verwiesen. Man sehe auch die Veröffentlichungen von S. Gladstone⁴⁷⁰ über die Oxyde des Bleis und von J. Scott⁴⁷¹ über die mikroskopische Struktur von Bleiweiß. G. Meillère⁴⁷² reißt Spuren Blei zwecks Nachweis in Wässern, Bier, Wein, Harn, mit CuS- oder HgS-Fällungen nieder; die Sulfide werden in Nitate übergeführt und diese elektrolytisch getrennt. — Ueber Tüpfelreaktionen sehe man F. Feigl, diese Ztschr. 1, 12 (1923).

Silber:⁴⁷³ Läßt man Silberchlorid aus mit Methylenblau (oder Eosin, Bismarkbraun) versetzten, ammoniakalischen Lösungen auskristallisieren, so nehmen die Kristalle die Farbstoffe auf, sie färben sich.⁴⁷⁴ Gauderoy⁴⁷⁵ gibt die kristallographischen Daten des sich beim Verdunsten ammoniakalischer Silberkarbonatlösungen ausscheidenden Ammonsilberkarbonats. Mit ammoniakalischen

⁴⁶⁸ Bull. Soc. pharm. Bordeaux 1919, H. 3.

⁴⁶⁹ Biochemical Journ. 17, 439; Chem. Zentralbl. 1923, III, 1624.

⁴⁷⁰ Journ. Chem. Soc. London 119, 1914 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, III, 26.

⁴⁷¹ Chem. Trade Journ. 65, 327 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 65.

⁴⁷² Ann. Chim. analyt. appl. 20, 73 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 533.

⁴⁷³ Siehe auch unter Rb und Cs und unter Au und Pt.

⁴⁷⁴ H. Brunswik, Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 150; Chem. Zentralbl. 1922, II, 2.

⁴⁷⁵ Bull. Soc. franc. Minéral 46, 20 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1166.

Isatinlösungen⁴⁷⁶ geben Silbersalze (Oxyd, Nitrat) rote, sternförmige Nadelbüschel. E. Valenta⁴⁷⁷ weist AgCl neben AgBr und AgI in rascher und einfacher Weise in lichtempfindlichen photographischen Schichten, die keine löslichen Silbersalze enthalten, derart nach, indem er in Ferrocyankalilösung badet: Das sich aus AgCl bildende Ferrocyan Silber wird hierauf durch Salpetersäure zu rotem Ferricyan Silber oxydiert. AgBr und AgI verändern sich nicht. In Legierungen erkennt man Silber, wenn man auf die Oberfläche derselben eine Lösung von Ammonbichromat in verdünnter Salpetersäure bringt: Es tritt Silberbichromat auf, kenntlich an der Färbung oder unter dem Mikroskop.⁴⁷⁸ Silberstein und Wieß⁴⁷⁹ machen silberhaltige Stellen in Erzschliffen auf photochemischem Wege sichtbar: Durch Behandeln mit gesättigter wässeriger Jodlösung werden die Ag-haltigen Stellen mit einem Jodsilberhäutchen überzogen, das dann unter dem Mikroskop deutliche Lichtreaktion zeigt. Unsichtbare Belege (Spiegel) von Silber, bzw. Kupfer auf Glas werden von Estermann und Stern⁴⁸⁰ durch Entwicklung mit Hydrochinon und Silberlösung sichtbar gemacht. Ueber die Untersuchung der in metallischem Silber enthaltenen Gase schreiben Ph. A. Guye und Germann.⁴⁸¹

Zinn: A. P. Ortodocu und Ressay⁴⁸² weisen Zinn und Antimon als Natriumchlorokomplexe nach (Erfassungsgrenze 60 bis 80 γ). — Ueber Tüpfelreaktionen vgl. F. Feigl, diese Ztschr. 1, 15 (1923). N. A. Tananaeff⁴⁸³ tüpfelt auf Sublimatpapier unter Zusatz von Anilin: Nur Zinnchlorür, nicht aber Antimonchlorür verursacht Schwärzung.

Germanium: Obschon nicht in die Berichtsjahre fallend, sei mir gestattet, auf Arbeiten Haushofers⁴⁸⁴ hinzuweisen, die in den Werken über Mikroanalyse nicht berücksichtigt erscheinen. Bezüglich des Nachweises im Argyrodit sei nochmals auf die Publikation von F. Paneth, Matthies u. Schmidt-Hebbel⁴⁸⁵ aufmerksam gemacht.

⁴⁷⁶ J. B. Menke, siehe Zitat unter Cu.

⁴⁷⁷ Chem. Ztg. 40, 398; Chem. Zentralbl. 1916, II, 281.

⁴⁷⁸ E. M. Chamot, Ch. M. 382.

⁴⁷⁹ Ztschr. anorg. Chem. 124, 355 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, IV, 908.

⁴⁸⁰ Ztschr. physik. Chem. 106, 399 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 469.

⁴⁸¹ Journ. de Chim. physique 14, 204; Chem. Zentralbl. 1916, II, 596.

⁴⁸² Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 991 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 809.

⁴⁸³ Zitat unter Quecksilber.

⁴⁸⁴ Sitzber. Akad. Wiss. München 1887, 133; Chem. Zentralbl. 1888, 867.

⁴⁸⁵ Ber. 55, 775.

Antimon:⁴⁸⁶ Unter Beibehaltung der Versuchsanordnung von J. Donau erhielten F. Paneth und Winternitz⁴⁸⁷ bei Anwesenheit von Antimon eine himmelblaue Thermolumineszenz. H. Scheucher⁴⁸⁸ konnte mit dieser Reaktion unsichtbare Spiegel von 0,005 γ , ja sogar 0,001 γ Antimon nachweisen. Nach L. Kofler⁴⁸⁹ gibt eine Brechweinsteinlösung mit 10%iger Silbernitratlösung schneeflockenartige Skelettbildungen und sechsseitige Täfelchen (die teils zu Rosetten vereinigt sind) von Silberantimonyltartrat. — Tüpfelreaktionen diese Ztschr. 1, 15 (1923).

Arsen:⁴⁹⁰ Unsichtbare Arsenspiegel, wie man sie bei der Probe nach Liebig - Marsh⁴⁹¹ erhält, weist H. Scheucher⁴⁹² nach, indem er einen bromhaltigen Luftstrom durch das Glührohr bläst und die Stelle, an der sich der Spiegel hätte finden lassen sollen, mit 3 mm³ Bettendorffschem Reagenz abspült. Durch Zentrifugieren werden eventuelle Verunreinigungen entfernt, die Lösung in eine engere Kapillare gebracht und nach beiderseitigem Verschließen derselben im Amylalkoholbad erhitzt. Erfassungsgrenze 0,02 γ As. É. M. Chamot⁴⁹³ entwickelt im Mikrodestillationsapparat⁴⁹⁴ aus Zink und Salzsäure Wasserstoff; in die Mündung des Destillationsapparates eingeschobene Bleiacetat-Baumwolle absorbiert allfällig auftretenden Schwefelwasserstoff. An den Destillationsapparat wird (mit einem Gummistopfen) ein

⁴⁸⁶ Siehe auch As, Sn und Bi, und diese Ztschr. 1, 74 (1923).

⁴⁸⁷ Ber. 51, 1741 (1918).

⁴⁸⁸ Monatsh. Chem. 42, 418 (1921).

⁴⁸⁹ Arch. d. Pharm. 256, 249; Chem. Zentralbl. 1918, II, 1088.

⁴⁹⁰ Vgl. diese Ztschr. 1, 14 (1923), ferner Denigès, Chem. Zentralbl. 1921, II, 339, und etwa Rüdigsüle, Nachw., Best. u. Trenn. chem. Elem. 6, 1212.

⁴⁹¹ Es sei in diesem Zusammenhange verwiesen auf: L. Birkenbach, über einen elektrischen Ofen zur Arsenabscheidung bei der Arsenbestimmung nach Lockemann, Chem. Ztg. 45, 61 (1921), O. Billeter, Contribution à la recherche des minimes quantités d'Arsenic (0,01 γ), Helv. chim. acta 1, 475 (1918), und 6, 258 u. 771 (1923).

⁴⁹² Monatsh. Chem. 42, 411 (1921); Prakt. 89. — Die von F. Emich angeregte Arbeit beschäftigt sich auch mit der Sichtbarmachung unsichtbarer Arsenspiegel durch Verstärkungslösungen, wie sie in der Photographie gebraucht werden.

⁴⁹³ Ch. M. 395. — Hierzu A. Mayrhofer, über die Gutzeitsche Probe im Mikrogasentwickler, Pharm. Monatshefte 4, 61; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 176; Az. 163, und Kolthoff, Pharm. Weekblad 59, 334; Chem. Zentralbl. 1922, II, 1203.

⁴⁹⁴ Vgl. den Abschnitt Destillation im allgemeinen Teil.

Kapillarrohr angesetzt, in dem sich zunächst ein Kristall-Bleiacetat, hierauf ein Kristall-Silbernitrat befindet. Beim Einbringen einer Arsenverbindung durch den seitlichen Tubus des Destillationsapparates färbt sich der Silbernitratkristall zunächst gelb, dann schwarz. Der Bleiacetatkristall darf hierbei seine Farbe nicht ändern (H_2S). Bei Gegenwart von Antimon entwickelt Chamot den Wasserstoff aus Aluminium und Kalilauge; derart wird nur das Hydrid des Arsens gebildet, während sich das Antimon metallisch am Al abscheidet. Zum Nachweis des Arsenwasserstoffs empfiehlt Chamot auch den Gebrauch einer mit Mercuribromid getränkten Faser, die durch AsH_3 rot oder braun gefärbt wird. Die Reduktion zu metallischem Arsen kann durch Schmelzen mit Kaliumferrocyanid im einseitig geschlossenem Röhrchen bewirkt werden;⁴⁹⁵ bei Anwesenheit von As, Sb oder Hg erhält man Spiegel. Schneidet man das geschlossene Ende des Röhrchens ab und erhitzt den Spiegel, so sublimiert bei Gegenwart von Arsen weißes Trioxyd.⁴⁹⁶ Ueber die Sublimation von Arsenik sehe man A. Mayrhofer,⁴⁹⁷ über den Nachweis und die Bestimmung von Arsenspuren (0,0001 bis 0,005%) in Silikatgesteinen O. Hackl.⁴⁹⁸ Zur Unterscheidung von Arsenit und Arsenat versetzt man den ammoniakalisch gemachten Probetropfen mit Silbernitrat: Es fallen zunächst amorphe Niederschläge, doch bilden sich nach einiger Zeit Kristalle aus.⁴⁹⁹

Molybdän: J. Koppel⁵⁰⁰ steigert die Empfindlichkeit der Siewertschen Reaktion (Rotfärbung oder Niederschlag in saurer Lösung mit Xanthogenat) durch Zusatz von Chloroform, das beim Schütteln die Farbe aufnimmt (Erfassungsgrenze 0,6 γ in 1 cm³ Lösung). Störend wirken Oxal-, Zitronen- und Weinsäure, ferner die Säuren von Uran, Vanadin und Wolfram.

Vanadin: Nach W. A. Turner⁵⁰¹ geben 4 γ Vanadin in 1 cm³

⁴⁹⁵ Chamot, Ch. M. 397.

⁴⁹⁶ Vgl. Berntrop, Chem. Weekblad 3, 321 (1906).

⁴⁹⁷ Ztschr. Allg. Oest. Apoth. Ver. 55, 351 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 382; Az. 166. — Hiezu O. Tunmann, Pharm. Post 51, 353; Chem. Zentralbl. 1918, II, 401, und R. Wasicky u. A. Mayrhofer, ebenda 51, 409; Chem. Zentralbl. 1919, II, 224.

⁴⁹⁸ Chem. Ztg. 45, 1169 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 303.

⁴⁹⁹ Chamot, Ch. M. 397, 398.

⁵⁰⁰ Chem. Ztg. 43, 777 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 28. Hiezu S. L. Malowan, Ztschr. anorg. Chem. 108, 73; Chem. Zentralbl. 1919 IV, 1027.

⁵⁰¹ Amer. Journ. of Science [4] 41, 339 (1914); Chem. Zentralbl. 1918, I, 870.

schwach schwefel- oder salzsaurer Lösung mit Cupferron einen mahagoni-roten Niederschlag (Färbung).

Wolfram: Van Liempt⁵⁰² fällt die Wolframsäure mit HCl und löst sie nach dem Auswaschen in wenig konzentriertem Ammoniak. Aus dieser Lösung kristallisiert Ammoniumparawolframat in viereckigen Blättchen und langen Nadeln aus. 100 γ Wolframsäure sind derart leicht nachzuweisen. Molybdän stört nicht, wohl aber größere Mengen von Natriumsilikat.

Gold:⁵⁰³ Nach W. P. Pollard⁵⁰⁴ gibt o-Toluidin in salzsaurer Lösung eine Gelbfärbung, die noch bei 1 Teil Gold in 20 Millionen Teilen Lösungsmittel auftritt. Referent⁵⁰⁵ hat das Verfahren von Sonstadt, Gold aus sehr verdünnten Lösungen mit Quecksilberfällungen mit niederzureißen, angewandt. Am geeignetsten für analytische Zwecke hat sich die Fällung des metallischen Quecksilbers (aus Sublimat mit Zinnchlorür) erwiesen. Nach Abdampfen des Quecksilbers aus einem Mikroporzellantiegelchen hinterbleibt der Edelmetallrückstand, der in Königswasser gelöst wird. In der Lösung kann das Gold mittels beliebiger Reaktionen nachgewiesen werden (Referent pflegt die Asbestfaser- und die Perlreaktion von Donau parallel anzuwenden). Derart kann 1 γ Gold in 100 cm³ Lösung mit Sicherheit nachgewiesen werden (1 : 100 Millionen); zur Sicherstellung der Empfindlichkeit 1 : 1 Milliarde (0,1 γ Au in 100 cm³) steht noch eine größere Versuchsreihe aus. Silber und die Platinmetalle (?) werden mit dem Gold gefällt, von allen anderen Metallen wird das Gold getrennt. Bei Versuchen mit Meerwasser (0,5 bis 1 γ Au pro 100 cm³) gelang es bisher noch nicht, einen einwandfreien Nachweis für die Anwesenheit von Gold zu erbringen. Doch wurde absichtlich zugesetztes Gold (1 bis 6 γ pro 100 cm³) stets wiedergefunden. Um Goldspuren in Legierungen oder Mineralien, Gesteinen usw. nachzuweisen, stellt man sich einen Königswasserauszug her, der dann, wie oben angedeutet, weiter behandelt wird. Auf diese Weise konnte Referent in 0,5 g eines Gesteins, bestehend aus zirka 2% Kupfererz und 98% Gangart, und ebenso bei Verarbeitung derselben Menge eines grauen, etwas Kupfererz führenden Tones Gold mit Sicherheit nachweisen. H. Koch⁵⁰⁶ bindet die Goldsalze durch Adsorption an

⁵⁰² Ztschr. anorg. Chem. 122, 236; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 783.

⁵⁰³ Siehe auch unter Rb und Cs.

⁵⁰⁴ Analyst 44, 94 (1919).

⁵⁰⁵ Prakt. 94.

⁵⁰⁶ Koll. Ztschr. 22, 1 (1918). Man sehe ferner R. H. McKee und

Kohle. Nach Verbrennung der Kohle wird das Gold gravimetrisch bestimmt. Schneiderhöhn⁵⁰⁷ hat in Siegerländer Grauwacken freie Edelmetalle durch mikroskopische Untersuchung polierter Anschliffe festgestellt. Herangezogen wurde dabei das Verhalten der Metallteilchen beim Ätzen mit HCl, HNO₃, Br-wasser, Königswasser und bei der Amalgamierung. Nach Krusch⁵⁰⁸ soll die mikroskopische Identifizierung kleiner Goldkörnchen in Gesteinen unter Zuhilfenahme chemischer Reaktionen einigermaßen sicher sein. Einen derartigen Nachweis von Platin findet dieser Autor ganz unsicher.

Platin:⁵⁰⁹ Ueber den Nachweis von Platin in Legierungen mit Gold, Silber und Kupfer sehe man van Breukeleveen.⁵¹⁰

Osmium: Bezüglich zweier empfindlicher Farbreaktionen sei auf Rüdigsüle, Nachweis, Best. u. Trenn. d. chem. Elemente 6, 1513, verwiesen.

Selen:⁵¹¹ Zum Nachweis von Spuren Selen überführt G. Denigès⁵¹² durch gelindes Erhitzen mit Salpetersäure ($d = 1,39$) in selenige Säure, die nach dem Verdünnen mit Wasser mit Mercuronitratlösung eine empfindliche Fällungsreaktion gibt. Abbildungen der Kristalle von Mercuroselenit und Selenat im Original. J. Meunier⁵¹³ weist das Selen im Marshschen Apparat nach. Ist gleichzeitig viel Arsen anwesend, so löst man den Spiegel und füllt die Lösung mit H₂S und SO₂. Selen färbt die Fällung braun. Erhitzt man nach dem Trocknen des Niederschlages im einseitig geschlossenen Rohr, so hinterbleibt Selen als schwarzer Rückstand.

Tellur: Nach Denigès⁵¹² geben Lösungen von Tellursäure oder Telluraten mit Mercuronitratlösung gelbe, trikline Blättchen, die meist zu runden Gebilden mit stachligem Rand vereinigt sind.

3) Anionen (Metalloide):

Sauerstoff: Bringt man mit Raupenblut bestrichene Filtrierpapiersstreifen, die mit einer Lösung von 2 Promille 1-3-4-Dioxyphenyl-alanin in Wasser befeuchtet wurden, in ein sauerstoff-

P. M. Horien, Chem. Metallurg. Engineering 32, 164; Chem. Zentralbl. 1925, I, 1854.

⁵⁰⁷ Metall u. Erz. 17, 511 (1920).

⁵⁰⁸ Ebenda 21, 73; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1837.

⁵⁰⁹ Siehe auch unter Gold.

⁵¹⁰ Rec. trav. chim. Pays-Bas 36, 285; Chem. Zentralbl. 1917, I, 605.

⁵¹¹ Auf die Arbeiten von Th. G a g m a n n sei nur verwiesen: Chem. Zentralbl. 1918, II, 309, u. 1920, II, 229. — Hiezu Helv. chim. acta 1, 499.

⁵¹² Ann. chim. analyt. appl. 20, 57 u. 59 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 487.

⁵¹³ Compt. rend. 163, 332; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1069.

haltiges Gasgemisch, so tritt nach H. Schmalfuß⁵¹⁴ bei Anwesenheit von 0,09 Vol. % O₂ noch binnen 3 Minuten Schwärzung der Raupenblutstreifen ein.

Wasser: Geringe Wassermengen setzt F. Emich⁵¹⁵ aus festen Stoffen durch Erhitzen in der einseitig geschlossenen Kapillare in Freiheit. In derselben Kapillare wird hierauf zur Identifizierung der Schmelzpunkt des Wassers bestimmt. E. R. Weaver⁵¹⁶ bringt organische Substanzen zum Nachweis in ihnen enthaltenen Wassers mit Kalziumkarbid zusammen. Das entstehende Acetylen läßt er auf ammoniakalische Kupferchlorürlösung einwirken, wobei die aus 0,1 mg Wasser entwickelte Acetylenmenge noch eine Rotfärbung veranlaßt. Eine Lösung von salzsaurem 3-Nitrophenetidin in einem organischen Lösungsmittel bildet nach Thoms und Nettlesheim⁵¹⁷ mit einer Spur Wasser die zinnoberrote Base.

Wasserstoffperoxyd: A. Rogai⁵¹⁸ benutzt zum Nachweis die Rotfärbung mit Ferrosulfat, Kaliumrhodanid und Aether (erfaßt 14 γ in 10 cm³), K. Spiro⁵¹⁹ die Grünfärbung mit verdünnter Phenollösung und n/100 Ferrosulfatlösung (17 γ in einigen cm³).

Schwefel:⁵²⁰ In organischen Verbindungen erbringt F. Emich⁵²¹ den Nachweis derart, daß er eine Spur der betreffenden Substanz mit Salpetersäure, in einer Kapillare aus schwerschmelzbarem Glase oder Quarzglas eingeschlossen, erhitzt. Nach erfolgter Zersetzung wird der Inhalt auf Schwefelsäure (bzw. auch Phosphorsäure) geprüft. Das Verfahren arbeitet sehr

⁵¹⁴ Ber. 56, 1855 (1923). Abbildung des Apparates: Umschau 28, 96 (1924).

⁵¹⁵ Prakt. 79.

⁵¹⁶ Journ. Americ. Chem. Soc. 36, 2462 (1914); Ztschr. anal. Chem 58, 292.

⁵¹⁷ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30, 251; Chem. Zentralbl. 1920, III, 23/.

⁵¹⁸ Staz. sperim. agrar. ital. 47, 569 (1914); Großmanns Fortschr. d. Chem. usw. 12, 31 (1916/17).

⁵¹⁹ Ztschr. anal. Chem. 54, 345 (1915).

⁵²⁰ Man sehe auch die Untersuchungen über Schwefel von P. Gaubert, Compt. rend. 162, 554; Chem. Zentralbl. 1916, II, 213 und J. Scott, Chem. Trade Journ. 65, 443 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 448. Verwiesen sei ferner auf eine Arbeit von Fauré-Fremiet u. J. Dragoiu, C. r. soc. de biologie 89, 304 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 948, über den lokalisierten Nachweis von schwefelhaltigen Verbindungen in der granulierten Epithelzelle der Lunge.

⁵²¹ Ztschr. anal. Chem. 56, 10 (1917).

rasch und gestattet z. B. in einem 1 mm langen Stück menschlichen Haares den Schwefel nachzuweisen. Zum Nachweis des Schwefels im Leuchtgas⁵²² genügt es, $\frac{1}{3}$ mg Kalisalpeter am Platindraht kurze Zeit über dem Zündflämmchen des Bunsenbrenners zu erhitzen. Nach einer halben Minute kann bereits Sulfat in der Perle nachgewiesen werden.

Schwefelwasserstoff: Ueber die Verunreinigung des Wasserstoffs durch Schwefelwasserstoff und über einen empfindlichen Nachweis kleinster Schwefelmengen sei auf eine Arbeit von W. Prandl verwiesen.⁵²³

Schwefelige Säure: É. M. Chamot⁵²⁴ bringt die zu prüfende Substanz in einen Tropfen Kaliumjodatlösung, der mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Stärke versetzt worden war. Sulfite veranlassen Blaufärbung der Stärkekörner.

Thioschwefelsäure: A. Bolland⁵²⁵ gibt unter anderen folgende Erkennungsformen an: Thallosalz (in sehr verdünnten Lösungen rhombische Prismen, Stäbchen, Nadeln, Kreuze. Erfassungsgrenze $0,015 \gamma \text{ S}_2\text{O}_3$), Bleisalz (Prismen, Tafeln, Nadelbündel, $0,08 \gamma$), Bariumsalz (amorpher Niederschlag, der in rhombische Nadeln und Kugeln übergeht), Benzidinsalz (Nadeln, Prismen, Blättchen, $0,008 \gamma$). Im Original Abbildungen und Angaben über die optischen Eigenschaften. — Zur Unterscheidung von Sulfit bringt Chamot⁵²⁶ den Probetropfen in einen Tropfen mäßig konz. Kupfersulfatlösung und erwärmt etwas: Thiosulfate fällen braunes Sulfid, außerdem erscheinen am Rande des Tropfens zitronengelbe Kristalle von Kupfer-thiosulfat.

Schwefelsäure: Chamot⁵²⁷ versetzt den Probetropfen mit Salpetersäure, etwas Kaliumbichromat, schließlich mit Silbernitratlösung und erhält bei Anwesenheit von SO_4 -Jon Kristalle von Silbersulfat, die durch fest gelöstes Silberchromat gelb gefärbt erscheinen. E. Ludwig⁵²⁸ benutzt als Reagenz eine halbnormale Silbernitratlösung, die bis zur Niederschlagbildung mit Natriumsulfat versetzt worden war. In löslichen und unlöslichen Sulfaten

⁵²² F. Emich, Prakt. 126.

⁵²³ Ztschr. anorg. Chem. 133, 361.

⁵²⁴ Ch. M. 428.

⁵²⁵ Compt. rend. 169, 651 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 159.

⁵²⁶ Ch. M. 428.

⁵²⁷ Ch. M. 428. Vgl. hierzu L. Rosenthaler, diese Ztschr. 1, 47 (1923).

⁵²⁸ Zit. unter Reagenzien.

weist G. Denigès⁵²⁹ das Sulfatjon durch Bildung des gelben, unlöslichen, basischen Mercurisulfats beim Kochen mit Mercurinitrat- oder Acetalösung nach.

Phosphor: Ueber den Nachweis in organischen Verbindungen siehe unter Schwefel.

Phosphorsäure: ⁵³⁰ P. Medinger⁵³¹ prüft Trinkwasser, Wein usw. mit einem Molybdän-Strychnin-Reagenz. Empfindlichkeit $1\text{P}_2\text{O}_5 : 10$ Millionen. Mit dem Reagenz von Kober und Egerer⁵³² ist ein Teil Phosphor (als PO_4) in 2 Millionen Teilen Lösung nephelometrisch nachzuweisen. Ueber Tüpfelreaktionen siehe F. Feigl, diese Ztschr. 1, 19 und 77 (1923). Verwiesen sei noch auf eine neue Austüfung der Reaktion von Denigès, diese Ztschr. 2, 186.

Bor: ⁵³³

Borsäure: ⁵³⁴ Nach E. Ludwig und D. Butescu⁵³⁵ entstehen um ein Boraxkörnchen, das man in halbnormale Silbernitratlösung bringt, winzige Kristalle. Beim Erwärmen Schwarzfärbung der sich nicht lösenden Partikel.

Kohlenstoff: ⁵³⁶ Zum Nachweis des Kohlenstoffs erhitzt, bzw. verbrennt F. Emich⁵³⁷ eine Spur der Substanz (organische Substanzen, Metalle, Mineralien) in einer mit kohlenstoffsaurem Sauerstoff oder Luft gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillare aus schwerschmelzbarem Glas oder Quarzglas und bricht nach dem Erkalten ein Ende der Kapillare unter Kalkwasser ab. Am Meniscus der in die Kapillare eindringenden Flüssigkeitssäule

⁵²⁹ Bull. Soc. Chim. de France [4] 23, 36 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, I, 771.

⁵³⁰ Siehe auch unter Magnesium.

⁵³¹ Chem. Ztg. 39, 781; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1119.

⁵³² Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2373; Chem. Zentralbl. 1916, I, 233.

⁵³³ In Spezialstählen u. Mineralien konnte D. Gramont, Compt. rend. 166, 477; Chem. Zentralbl. 1918, II, 70, spektroskopisch mittels des kondensierten Funkens oder Bogens noch 0,001% B nachweisen.

⁵³⁴ Siehe auch Steidler, diese Ztschr. 2, 138 ff. u. Prakt. 112.

⁵³⁵ Chem. Zentralbl. 1920, IV, 497. — P. D. C. Kley, M. A. 103, verflüchtigt die Borsäure als Methylester und fängt diesen an der angehauchten inneren Oberfläche eines Glasschälchens auf.

⁵³⁶ Siehe auch P. Gaubert, Compt. rend. 177, 1123 (1923), über die optischen Eigenschaften von Graphit und Graphitoxyd und Scheffer, Techn. Rundschau 22, 249 (1916), über mikroskopische Untersuchung von Graphitschmiermitteln.

⁵³⁷ Ztschr. anal. Chem. 56, 1 (1917); Prakt. 119.

beobachtet man (eventuell mikroskopische Beobachtung) die Kalziumkarbonatfällung. Erfassungsgrenze: Einige Tausendstelgamma. Ein Stück eines Glasfadens, den man durch die Finger gezogen hat, gibt bereits deutliche Reaktion.

Kohlenoxyd: C. Strzyzowski⁵³⁸ weist CO in 0,1 cm³ Blut nach Behandlung mit Hefereduktase spektroskopisch nach.

Kohlensäure, Kohlendioxyd: O. F. Stafford⁵³⁹ weist Karbonate etwa in nebenstehender Anordnung nach, die

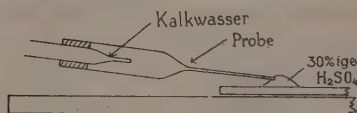


Fig. 2. Nachweis der Kohlensäure nach Stafford (zirka natürliche Größe).

wohl keiner Erläuterung bedarf. Die Karbonate der Alkalimetalle, in fester Form angewandt, färben sich mit Chlorzinkjodlösung blau. (Lösung von Jod in Zinkkarbonat-Niederschlägen.) Derart ist man einfach in der Lage, verwitterte Stellen an Cyankalistücken nachzuweisen.⁵⁴⁰

Schwefelkohlenstoff: Ueber die Verwendung der Dithio-trimercurisalze zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff schreibt G. Denigès.⁵⁴¹

Fluor, Fluoride: Auf die Publikationen von Et. Olivier⁵⁴² und von N. K. Smit⁵⁴³ sei nur hingewiesen.

Chlor: Ueber eine Modifikation der Beilsteinschen Probe⁵⁴⁴ sehe man J. Piccard und de Montmolin.⁵⁴⁵ J. Stamm⁵⁴⁶ prüft auf Spuren halogenhaltiger organischer Ver-

⁵³⁸ C. r. soc. de biologie 86, 310; Chem. Zentralbl. 1922, II, 732.

⁵³⁹ Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 622; Chem. Zentralbl. 1918, II, 402.

— Vgl. hiezu F. Emich, Prakt. 119 u. 140.

⁵⁴⁰ H. Molisch, Ber. d. d. bot. Ges. 38, 299; Chem. Zentralbl. 1918, II, 840, und O. Dischendorfer, Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 138; Chem. Zentralbl. 1922, II, 8.

⁵⁴¹ Bull. Soc. Chim. de France [4] 17, 359 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 287.

⁵⁴² Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique 1922, 1. Oktober; referiert Ztschr. anal. Chem. 62, 293, u. Chem. Zentralbl. 1923, II, 378.

⁵⁴³ Chem. Trade Journ. 71, 325; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1158.

⁵⁴⁴ Vgl. Prakt. 126.

⁵⁴⁵ Helv. chim. acta 6, 1020 (1923).

⁵⁴⁶ Pharmacia 3, 1 (1923).

bindungen, indem er die zu prüfenden Flüssigkeiten oder Dämpfe in einen Beckmannschen chemischen Zerstäuber bringt, der an einem Mikrobrenner angebracht ist, aus dem eine Wasserstoffflamme brennt. Quer durch die Flamme wird ein Kupferdrahtnetz gehalten. Beim Einbringen von 50 γ Chloroform in wässriger Lösung färbt sich die Flamme noch grün. Zum Nachweis von freiem Chlor in Wasser reichert A. G. Le Roy⁵⁴⁷ durch Ausfrieren der Hauptmenge des Wassers an. Im hinterbleibenden flüssigen Rückstand kann der Nachweis bzw. die quantitative Bestimmung ohne Schwierigkeit erfolgen. Hexamethyl-p-triamino-Triphenylmethanchlorhydrat gibt nach demselben Autor mit freiem Chlor noch in der Verdünnung 1 : 33 Millionen Violettfärbung.⁵⁴⁸ G. Denigès⁵⁴⁹ weist Chlor oder Brom in Gasen durch Einwirkung auf essigsäure Hexamethylen-tetraminlösung nach: Charakteristische Kristallisationen. — Lamb, Carleton, Hughes und Nichols⁵⁵⁰ leiten Luft zum Nachweis darin enthaltener Halogene über eine schwach erhitzte Kupferspirale, die das Halogen aufnimmt. Beim nachfolgenden Erhitzen in der Bunsenflamme gibt die Kupferspirale die Beilsteinsche Reaktion. Derart sind Halogene in Luft in der Verdünnung 1 : 100 Millionen auffindbar.

Chlorwasserstoffsäure: J. Jung⁵⁵¹ verwendet zum Nachweis des Chlors in der Pflanze eine 10%ige Lösung von Silbernitrat in 10%igem Ammoniak. Nach R. Brunswik⁵⁵² kann man diesem Reagenz noch Methylenblau zusetzen (Färbung der Chlor-silberkristalle).

Perchlorsäure: G. Denigès⁵⁵³ identifiziert sie durch Kristallfällungen mit Strychnin (Nadelgruppen, Empfindlichkeit 1 : 1000), Brucin (Rauten, 1 : 500) und Morphin (Lange Nadeln zu Stachelkugeln vereinigt, 1 : 200).

⁵⁴⁷ Compt. rend. 162, 327; Chem. Zentralbl. 1916, II, 31.

⁵⁴⁸ Ebenda 163, 226; Chem. Zentralbl. 1916, II, 954.

⁵⁴⁹ Procès-Verbaux des séances de la Soc. des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 15. April 1915.

⁵⁵⁰ Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 78 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, II, 790.

⁵⁵¹ Sitzber., Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. 1, Bd. 159, 297 (1920).

⁵⁵² Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 150 (1921); vgl. auch unter Silber.

⁵⁵³ Bull. Soc. pharm. Bordeaux 1917, H. 2. Man sehe hiezu die Arbeit von V. Cordier, Monatsh. Chem. 43, 525 (1922).

Brom: ⁵⁵⁴ A. Pillat ⁵⁵⁵ benutzt zum Nachweis des Broms in menschlichen Organen das Verfahren von Swart-Baubigny. Es wird mit CaO verascht, die Asche in Wasser gelöst, nach Zusatz von Ferriammonsulfat das Jod weggekocht, hierauf das Brom durch Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in 5 cm³ einer 0,0001%igen Fluoresceinlösung überdestilliert. Es bildet sich Eosin, das bei 34 mm Schichtdicke noch spektroskopisch nachgewiesen werden kann, wenn Brom in der Verdünnung 1:1 Million vorlag.

Jod: ⁵⁵⁴ Den mikrokristallographischen Nachweis von Jod im Blut nach Karfunkel ⁵⁵⁶ findet Hintzelmann ⁵⁵⁷ für klinische Zwecke nicht brauchbar, da die kristallographischen Unterschiede zwischen Jod- und Chlorhämין zu gering sind.

Jodsäure: Nach G. Denigès ⁵⁵⁸ bzw. nach A. Bolland ⁵⁵⁹ kann Jodsäure als Thallosalz (Gekreuzte Nadeln, farrenartige Gebilde, Empfindlichkeit 1:5000), Silbersalz (Rosettenförmig vereinigte Täfelchen, 1:5000), Ba-, Sr-, Ca-, Rb-, Cs-, Na- oder K-Salz oder auch mit Ammoniak nachgewiesen werden. Zum Nachweis im Chilesalpeter benutzt Denigès ⁵⁶⁰ das Thalliumacetat.

Stickstoff: In organischen Substanzen weist F. Emich ⁵⁶¹ den Stickstoff durch Erhitzen mit gebranntem Kalk in der Kapillare nach; noch 0,1 γ N₂ sind derart faßbar.

Ueber den Nachweis der Nitrate in Tier- und Pflanzenstoffen vgl. diese Ztschr. 1, 89 (1923).

γ) Besondere Methoden.

Erze, Gesteinsuntersuchung, Mineralien: An Erscheinungen in Buchform, die dieses Kapitel behandeln, seien etwa genannt:

Berg, Die mikroskopische Untersuchung der Erzlagerstätten, Berlin 1915.

⁵⁵⁴ Siehe auch unter Chlor. — Zur Demonstration des Glühens von Brom- und Joddämpfen schließt F. Emich, Physik. Ztschr. 17, 454 (1916), in Quarzglasröhrchen ein.

⁵⁵⁵ Ztschr. physiol. Chem. 108, 158 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 229.

⁵⁵⁶ Dtsch. med. Wchschr. 36, 643.

⁵⁵⁷ Ztschr. physiol. Chem. 104, 211 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 211.

⁵⁵⁸ Compt. rend. 172, 62; Chem. Zentralbl. 1921, II, 715.

⁵⁵⁹ Ebenda 171, 955 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 474.

⁵⁶⁰ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1920, H. 4.

⁵⁶¹ Ztschr. anal. Chem. 54, 498 (1915); Prakt. 124.

Murdoch, Microscopic Determination of the Opaque Minerals, New York 1916.

Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Ein Hilfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien. 1. Bd., 1. Hälfte, Stuttgart 1921. (5. Aufl. von E. A. Wülfings Werk.)

Sandkühler, Einführung in die mikroskopische Gesteinsuntersuchung, Stuttgart 1922.

Schneiderhöhn, Anleitung zur mikroskop. Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten, besonders im auffallenden Licht, Berlin 1922.

Weinschenk, Die gesteinsbildenden Mineralien, Freiburg i. B. 1915.

Ueber die Anwendung metallographischer Methoden zur Untersuchung der Erzlagerstätten schreibt bereits B. Granigg.⁵⁶² Neuerdings empfiehlt H. Schneiderhöhn⁵⁶³ auch die Aufbereitung und Verhüttung der Erze mit dem Mikroskop zu kontrollieren. Zum Aufhellen von Bodenproben verwenden Fry u. Cullen⁵⁶⁴ eine 10%ige Oxalsäurelösung, mittels welcher in zirka 30 Minuten die störenden Eisenverbindungen in Lösung gebracht werden können. Eine Uebersicht über die Methoden zur Anfärbung der Mineralien und Gesteine gibt W. Zieg.⁵⁶⁵ Mit der Mikroskopie von Kalksandsteinen beschäftigte sich Hans Hirsch⁵⁶⁶; H. C. Arnold⁵⁶⁷ verwendet das Polarisationsmikroskop zur Erkennung und Beurteilung der Menge der Verunreinigungen im Feldspat. Zur Unterscheidung von Sericit (K-Al-Silikat) und Talk (Mg-Silikat) prüft O. Hackl⁵⁶⁸ den salzsauren Auszug am Quarzglasobjektträger mit Platinchlorid auf Kalium. Meerschaum unterscheidet sich nach A. von Unruh⁵⁶⁹ von Ersätzen nach Anfärben mit alkoholischer Fuchsinlösung, die echtem Meerschaum eine durch Alkohol unauswaschbare Färbung erteilt. Bemerkenswert ist ferner eine Veröffentlichung von A. B. Milner⁵⁷⁰ über die mikroskopische Untersuchung von Sand bezüglich der Eignung für verschiedene industrielle Zwecke. Bei Untersuchung der Streifenkohle im auf- und durchfallenden Lichte fand H. Winter,⁵⁷¹ daß die Matfkohle als Sapropelit, die Glanzkohle als

⁵⁶² Metall u. Erz 13, 169; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1189.

⁵⁶³ Stahl u. Eisen 40, 1361 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 304.

⁵⁶⁴ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 40 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1015.

⁵⁶⁵ Sprechsaal 53, 169 u. 183; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 61.

⁵⁶⁶ Tonind. Ztg. 46, 1185; Chem. Zentralbl. 1923, II, 463.

⁵⁶⁷ Journ. Americ. Ceram. Soc. 6, 409 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1092.

⁵⁶⁸ Verh. geol. Reichsanstalt, Wien 1918, Nr. 10; Chem. Zentralbl. 1919, II, 225.

⁵⁶⁹ Kunststoffe 6, 229 (1916); Referat Ztschr. wiss. Mikroskop 34, 209.

⁵⁷⁰ Journ. R. Micr. Soc. 1923, 281.

⁵⁷¹ Glückauf 55, 545 (1919). — Hiezu R. Potonié, Braunkohle 19, 132; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 331, über den Nachw. fossiler Zellwände in Kohle, und H. Winter, Koll. Ztschr. 19, 8; Chem. Zentralbl. 1916, II, 841, über das Mikrogefüge und die Kolloidnatur von Kohle u. Kohlengesteinen.

Humit anzusprechen ist. A. de Grey⁵⁷² berichtet über mikroskopische Koksuntersuchung im auffallenden Licht. Eine Reihe von Autoren beschäftigten sich mit der mikroskopischen Untersuchung der Tone: Es seien genannt L. Bertrand und Languine,⁵⁷³ O. Boudouard und Lefranc,⁵⁷⁴ H. G. Schurecht⁵⁷⁵ und Somers.⁵⁷⁶ J. Alexander⁵⁷⁷ gewinnt ein zur Begutachtung verwendbares Bild über die Beschaffenheit eines Tones, indem er in einem Tropfen einer Verrührung desselben mit der 200fachen Menge Wassers im Dunkelfeld die Anzahl der Teilchen von 25μ , von 5μ und der kolloiden Teilchen bestimmt.

Zement, Porzellan, Glas: P. H. Bates⁵⁷⁸ betont die Notwendigkeit der mikroskopischen Untersuchung des Zements mit dem Hinweis darauf, daß die chemische Analyse keinen Aufschluß über den Grad des Brennens gibt. E. Sack⁵⁷⁹ berichtet über ein Verfahren von A. Guttman zur Bestimmung des Schlackengehaltes von Zementen: Bei 50- bis 60facher Vergrößerung sind Klinker- und Schlackenteilchen scharf zu unterscheiden. Auszählung derselben genügt bereits zur Entscheidung zwischen Eisenportlandzement und Hochofenzement; genaue Bestimmungen nach Delesse-Rosiwal. K. Endell⁵⁸⁰ verfolgte die Vorgänge beim Abbinden des Zements zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop. Zur Identifizierung der sich bildenden Verbindungen verwandte er Färbungen (Alizarinorange und Alizarin in ammoniakalischer Lösung zum Nachweis von Kalk, Cyanin und Chromotrop 2R für Tonerde, essigsäure Methylenblaulösung für gebundene Kieselsäure, neutrale Methylenblaulösung für freie Kieselsäure). Angaben über das optische Verhalten der Verbindungen $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ veröffentlicht derselbe Autor in einem Artikel⁵⁸¹ über tonerdereiche Zemente. H. Kühl⁵⁸²

⁵⁷² Chaleur et Ind. 4, 39; Chem. Zentralbl. 1923, II, 873.

⁵⁷³ Zusammensetzung u. Mikrogefüge v. Ton: Céramique [1] 25, 97; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 31.

⁵⁷⁴ Studien über Tone: Chem. Zentralbl. 1923, IV, 854.

⁵⁷⁵ Unters. amerik. Tone: Chem. Zentralbl. 1922, II, 861.

⁵⁷⁶ Mikroskop. Prüfg. v. Tonen: Chem. Zentralbl. 1920, IV, 319.

⁵⁷⁷ Journ. Americ. Ceramic. Soc. 3, 612 (1920).

⁵⁷⁸ Journ. of the Franklin Inst. 193, 289 (1922). Hierzu G. A. Rankin u. Wright, ebenda 181, 747; Chem. Zentralbl. 1916, II, 960, systematische Versuche über das System $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

⁵⁷⁹ Tonindustrie Ztg. 41, 227, 238 (1917).

⁵⁸⁰ Zement 1918, Nr. 49 bis 51.

⁵⁸¹ Zement 1919, Nr. 29 bis 31. — Man sehe ferner Endell, Stahl u. Eisen 40, 213, 255; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 39, über den Zerfall von Hochofenstüchschlacken und Metall u. Erz 18, 169; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 114, über den Sintervorgang, ferner van Glasenapp, Zement 11, 446 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 179, über Kristalloide u. Kolloide i. d. Zementtheorie.

⁵⁸² Zement 9, 489 (1920).

ist jedoch, da er an Dünnschliffen normal erhärteter Zemente nicht die von Ambronn u. a. behaupteten Bildungen finden konnte, der Ansicht, daß die mikroskopische Verfolgung des Erhärtens dadurch ein falsches Bild geliefert haben dürfte, daß die Mikroproben mit viel zu viel Wasser angerührt wurden. A. A. Klein⁵⁸³ schließt aus dem Mikrogefüge auf die Brenntemperatur des Porzellans. Von mikroskopischen Untersuchungen über die Krankheiten der Gläser handelt eine Arbeit von E. Zschimmer.⁵⁸⁴ F. W. Preston⁵⁸⁵ fand, daß in der Oberfläche mattgeschliffenen Glases mikroskopische und submikroskopische Sprünge vorhanden sind, die bis zu 10 (Licht-) Wellenlängen Tiefe ins Glas eindringen. Politur schließt diese Risse oberflächlich durch Bildung von β -Glas. Unter dieser $\frac{1}{2}$ Wellenlänge starken Schicht liegen dann die alten Sprungsysteme, deren Weite auf 10 μ geschätzt wird. — In diesem Zusammenhange könnte noch auf eine Mitteilung von H. Le Chatelier⁵⁸⁶ über Bildung von Cristobalit in künstlichen Schmelzen, und von C. G. Maier und van Arsdale⁵⁸⁷ über Kupferschmelzereischlacke verwiesen werden.

Gips: Es sei kurz auf einige Arbeiten von I. Traube⁵⁸⁸ und R. Grengg⁵⁸⁹ verwiesen.

Farben: E. Raehlmann⁵⁹⁰ schreibt über römische Malerfarben, W. Ostwald⁵⁹¹ über Farblacke und Füllfarbstoffe; Mikrophotographien von Bleifarbenanstrichen findet man in einer Arbeit von H. L. Maxwell.⁵⁹² H. A. Gardner⁵⁹³ bestimmte zur Untersuchung der weißen Anstrichfarben die Refraktionen von Bariumsulfat, Zinkweiß, Bleiweiß, Zinksulfid und Lithophone.

Verschiedenes: J. S. Owens⁵⁹⁴ beschreibt eine einfache Vorrichtung zur Bestimmung des Staubgehaltes der Luft, die auch die chemische Untersuchung der Staubeilchen ermöglicht. Der Apparat soll sich auch zur Prüfung von Luftreinigungsanlagen eignen. Ueber mikrokineematographische Beobachtung der Materialbeanspruchung beim Biegen

⁵⁸³ Journ. Washington Acad. of Sciences 6, 658 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 978.

⁵⁸⁴ Chem. techn. Wchschr. 1, 131, 146, 186 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 579.

⁵⁸⁵ Transact of the Optical Soc. 23, Nr. 3 (1921).

⁵⁸⁶ Compt. rend. 163, 948; Chem. Zentralbl. 1917, I, 601.

⁵⁸⁷ Engin. Mining Journ. 107, 815 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 567.

⁵⁸⁸ Koll. Ztschr. 25, 62; Chem. Zentralbl. 1919, III, 853.

⁵⁸⁹ Ueber Entwässerungsprodukte des Gipses, Ztschr. anorg. Chem. 90, 327 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 521. — Ueber Entwässerungsfiguren an Gips, Ztschr. f. Kristallogr. 55, 1; Chem. Zentralbl. 1915, II, 432.

⁵⁹⁰ Röm. Mitteilg. deutsch. archäolog. Inst. 29, 220 (1914).

⁵⁹¹ Koll. Ztschr. 17, 65 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 186.

⁵⁹² Chem. Metallurg. Engineering 28, 850; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 986.

⁵⁹³ Journ. Ind. and Engin. Chem. 8, 794 (1916).

⁵⁹⁴ Chem. Trade Journ. 71, 355; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1157.

von Metallstäben berichtet der Scientific American.⁵⁹⁵ S. Kyropoulos⁵⁹⁶ überzieht zum Nachweis verschieden edler Teile die Oberfläche von Metallstücken mit einer Agargallerte, in der sich Kaliumferricyanid und Phenolphthalein gelöst befinden. Infolge der Wirkung der entstehenden galvanischen Ketten treten Färbungen in der Gallerte auf, die die anodisch und kathodisch polarisierten Stellen bezeichnen. Ueber Bildung und Altern der Schriftzüge (Tinte) siehe Zetsche, Vieli, Lilljequist und Loosli.⁵⁹⁷

3. Qualitative Analyse organischer Stoffe.

a) Allgemeines: Mit der Untersuchung der Oberflächenspannung von Lösungen der Arzneimittel und Gifte (Alkaloide) hat sich Eschbaum⁵⁹⁸ beschäftigt; auch sei auf mehrere Arbeiten von L. Berczeller⁵⁹⁹ verwiesen. Interesse verdient die Beobachtung von Traube und Takayasu,⁶⁰⁰ nach welcher Farbstofflösungen selbst noch in den Verdünnungen 1:1 Milliarde die Goldausscheidung im System Aurichlorid + SO₂ verzögern.

An Reagenzien wurden empfohlen: Von G. Denigès⁶⁰¹ das Natriumperchlorat als Reagenz auf Alkaloide und andere organische Basen. Von Cordier⁶⁰² benutzt zu demselben Zweck 40%ige Perchlorsäure. Nach J. C. Drummond⁶⁰³ gibt Phosphorwolframsäure mit Adenin, Arginin, Betain, Cystin, Harnstoff, Histidin u. a. charakteristische Kristalle. Die Verwendung des Benzidins als Aldehydreagenz⁶⁰⁴ dürfte sich auch in der Mikrochemie brauchbar

⁵⁹⁵ Die Naturwissenschaften 6, 216 (1919).

⁵⁹⁶ Ztschr. anorg. Chem. 114, 175.

⁵⁹⁷ Lieb. Ann. 435, 233; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1305.

⁵⁹⁸ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 28, 397; Chem. Zentralbl. 1919, II, 389.

⁵⁹⁹ Oberflächenspannung stereoisomerer Verbindungen: Biochem. Ztschr. 82, 1; Chem. Zentralbl. 1917, II, 176. — Oberflächenspannung von Fermentlösungen: Biochem. Ztschr. 84, 50; Chem. Zentralbl. 1918, I, 329. — Mit Seiner, Oberflächenspannung v. Alkaloidlösungen: Biochem. Ztschr. 84, 80; Chem. Zentralbl. 1918, I, 351. — Ueber Farbe u. Dispersitätsgrad: Biochem. Ztschr. 84, 160; Chem. Zentralbl. 1918, I, 409. — Ultrafiltration übersättigter wässriger Lösungen von Menthol, Thymol u. α -Naphthol: Biochem. Ztschr. 84, 156; Chem. Zentralbl. 1918, I, 444.

⁶⁰⁰ Internat. Ztschr. f. Biologie 2, 453; Chem. Zentralbl. 1916, II, 991.

⁶⁰¹ Ann. Chim. analyt. appl. 22, 103; Chem. Zentralbl. 1917, II, 648.

⁶⁰² Monatsh. Chem. 43, 477 (1922).

⁶⁰³ Biochemical. Journ. 12, 5 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 944.

⁶⁰⁴ Van Eck, Pharm. Weekblad 60, 1204 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 434.

erweisen. Die Jodsäure wird von L. Rosenthaler⁶⁰⁵ zum Nachweis von organischen Basen (Alkaloiden) verwandt.

b) Elementaranalyse: ⁶⁰⁶ Bezüglich des Nachweises der verschiedenen Elemente sehe man den anorganischen Teil. Die Veraschung organischer Substanzen führt A. Schoeller⁶⁰⁷ in einem kurzen Verbrennungsrohr auf einem gedrittelten Objektträger als Unterlage für die Probe durch. Beendet wird die Verbrennung im Sauerstoffstrom. Das Verfahren eignet sich auch sehr gut für die Veraschung von Gewebsschnitten.

c) Nachweis einzelner Verbindungen: ⁶⁰⁸

a) Aliphatische Verbindungen:

Petroleum: Ueber die Erkennung von Petroleum und Terpentinöl im Eiter schreibt Hollande.⁶⁰⁹

Aethylalkohol: N. Schoorl⁶¹⁰ ersetzt bei der Jodoformreaktion in der Ausführung nach R. Kunz⁶¹¹ das Kaliumpersulfat durch Ammonpersulfat. Ueber Methylalkohol vergleiche die Anmerkung 618.

Cholesterin, Phytosterine: geben nach H. Brunswik⁶¹² mit einer 0,5%igen Lösung von Digitonin in 85%igem Alkohol Nadeln und Nadelbüschel (Stachelkugeln) von Digitoninsteriden. Der Rückstand von einem Tropfen 0,00016%iger Cholesterinlösung gibt noch die Reaktion. Auch für die Zwecke der Pflanzenmikrochemie ist dieser Nachweis geeignet, doch ist peinlichste Sauberkeit beim Arbeiten geboten, da schon ein Fingerabdruck am Objektträger für den positiven Ausfall der Reaktion genügend Cholesterin liefert. Ueber den Nachweis von Cholesterin im menschlichen Gewebe siehe A. Stöcker,⁶¹³ von Phytosterin im Milchsaft der Pflanzen G. Klein und Pirsche.⁶¹⁴

⁶⁰⁵ Schweiz. Apoth. Ztg. 59, 477; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1055. — Hiezu G. Denigès, Compt. rend. 171, 177; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 456.

⁶⁰⁶ Vgl. Prakt. 119.

⁶⁰⁷ Ber. 55, 2191 (1922). Siehe auch unter „Mikrochemie d. Pflanzen“ und „Mikrochemie tier. Stoffe“.

⁶⁰⁸ Die Mikrochemie der officinellen organischen Säuren bespricht A. Mayrhofer, Chem. Zentralbl. 1921, IV, 311.

⁶⁰⁹ Journ. Pharm. et Chim. [7] 13, 337; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1059.

⁶¹⁰ Pharm. Weekblad 58, 209; Chem. Zentralbl. 1921, II, 903.

⁶¹¹ Ztschr. anal. Chem. 59, 302.

⁶¹² Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 316 (1923).

⁶¹³ Dtsch. med. Wchschr. 48, 93.

⁶¹⁴ Referat, diese Ztschr. 2, 25 (1924).

Cholin: N. Schoorl⁶¹⁵ beschreibt die Reaktionen mit Platinchlorid, Natriumchloro-aurat, Mercurijodid, Kalium-mercurijodid, Kalium-wismutjodid, Jod-Jodkalium, Pikrinsäure und Pikrolonsäure. Ueber den physiologischen Nachweis sehe man R. Hunt⁶¹⁶ (erfaßt 0,01 γ durch Beobachtung der Wirkung auf den Schlagumfang des Froschherzens) und M. Guggenheim und Löffler⁶¹⁷ (Umwandlung in Acetylcholin und Beobachtung dessen Wirkung auf den überlebenden Darm des Meerschweinchens. Empfindlichkeit 1 : 500.000).

Senföle: Vgl. A. Pietschmann, diese Ztschr. 2, 33 (1924).

Formaldehyd: C. van Zijp⁶¹⁸ führt mit Ammoniak in Hexamethylentetramin über, das wie unten nachgewiesen wird.

Hexamethylentetramin: gibt nach C. van Zijp⁶¹⁸ mit einem Tropfen einer in Bezug auf Jod wie Kaliumjodid 1%igen wässerigen Lösung eine charakteristische Kristallfällung. Erfäßt 0,3 γ .

Aceton:⁶¹⁹ ist nephelometrisch mit Marriots Reagenz⁶²⁰ noch in der Verdünnung 1 : 100 Millionen nachweisbar.

Sulfonal, Trional, Tetronal: Ueber den Nachweis und die Extraktion von Sulfonal, Trional, Tetronal, Veronal, Cocain und Heroin aus Leichenteilen schreibt P. A. Ellis Richards.⁶²¹ Nach A. Falck⁶²² geben sich 5 γ Sulfonal beim Eindunsten aus ätherischer Lösung noch durch die Bildung charakteristischer Dendriten zu erkennen.

Ameisensäure: E. Elser⁶²³ benutzte einerseits die

⁶¹⁵ Pharm. Weekblad 55, 363 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 475. — P. Karrer, Helv. chim. acta 4, 82, bringt Mikrophotographien der Kristallisationen von Cholin, Phenylalanincholin und Leucinicholin mit Gold- und Platinchlorid.

⁶¹⁶ Journ. Pharm. Therap. 7, 301 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 79.

⁶¹⁷ Biochem. Ztschr. 74, 208; Chem. Zentralbl. 1916, II, 109.

⁶¹⁸ Pharm. Weekblad 55, 45 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, I, 773. Ueber den Nachweis von Hexamethylentetramin, Formaldehyd und Methylalkohol sehe man auch F. Calzolari, Seritti di science med. e natur. a celebrazione del primo centenario dell'acad. di Ferrara 1923, 305; Chem. Zentralbl. 1925, I, 137.

⁶¹⁹ Ueber die Jodoformreaktion N. Schoorl, zit. unter Alkohol.

⁶²⁰ Journ. Biol. Chem. 16, 289; Chem. Zentralbl. 1914, I, 821.

⁶²¹ Analyst 44, 192; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 649.

⁶²² Pharm. Zentralh. 60, 409 (1919).

⁶²³ Mitteilungen a. d. Gebiet d. Lebensmittelunters. u. Hygiene 15, 29 (1924); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1945.

Kristallfällung mit Ceronitrat, andererseits die Dampfdestillation nach Wohak, um im Enddarm und Giftblase der Biene Ameisensäure nachzuweisen. Die vorgelegte Sublimatlösung muß eine bestimmte Azidität besitzen, sonst erhält man auch im Leerversuch eine Reduktion. Bei der quantitativen Bestimmung wurden im Enddarm 0,3 bis 0,46% HCOOH gefunden, in der Giftblase sind nur geringe Spuren enthalten.

Essigsäure (und Homologe): E. Ludwig und D. Butescu⁶²⁴ verwenden eine halbnormale Silbernitratlösung, die bis zur Niederschlagbildung mit Natriumacetat versetzt wurde, zum Nachweis. Ueber die Fällung der Homologen der Essigsäure als Natrium-Uranylverbindungen sehe man J. Barlof und Brenet,⁶²⁵ nach denen nur die Säuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen die Reaktion geben. Dreifach chlorierte Säuren geben keine Kristallfällung, dagegen gibt Monophenylessigsäure ein gut kristallisierendes Doppelsalz.

Oxalsäure:⁶²⁶ Zum Nachweis in Pflanzenteilen und zur gleichzeitigen Unterscheidung von Apfel-, Wein- und Zitronensäure verwendet W. Pahl⁶²⁷ eine 17%ige Silbernitratlösung, die außerdem 15% Salpetersäure enthält. Mit diesem Reagenz gibt unter den genannten Säuren nur die Oxalsäure eine Kristallfällung. H. Molisch⁶²⁸ weist die gelösten Oxalate in Pflanzenteilen durch Fällung mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge nach (Nadeln, Doppelpinsel, Sterne und Dendriten von Natriumoxalat). Der Alkohol wird 90 oder 96%ig angewandt. Enthalten die Zellen viel gelösten Kalk, so fallen sechsseitige Blättchen aus. Gesättigte alkoholische Kalilauge fällt federige und treppenrandige Spieße, Rauten und vierkantige Prismen von Kaliumoxalat. Charakteristisch werden auch die Fällungen mit Bleiacetat und Bariumchlorid beschrieben. N. Patschovsky⁶²⁹ weist die in den Pflanzengewebe gelösten Oxalate (lokalisiert) mit einer konzentrierten, essigsauren Lösung von Ferrosulfat oder Mohrschen Salz nach; es bilden sich rhombische Täfelchen von Ferrooxalat. Die

⁶²⁴ Bulet. Societ. de Chim. din Romania 2, 32; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 497.

⁶²⁵ Compt. rend. 174, 114; Chem. Zentralbl. 1922, II, 1155.

⁶²⁶ Vgl. auch Denigès unter Kalzium.

⁶²⁷ Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 130 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 158. — Vgl. L. Rosenthaler, diese Ztschr. 1, 48 (1923).

⁶²⁸ Flora 111, (N. F. 11), 60 (1918). Abbildungen im Original.

⁶²⁹ Diss. Jena 1920; Ber. dtsch. bot. Ges. 37, 542 (1918).

Verwendung von Kalziumoxalat als Erkennungsform findet Patschovsky für die Zwecke des Botanikers nicht geeignet, da die Kristalle wenig charakteristische Formen zeigen und Kalziumchlorid auch durch Gerbstoffe gefällt wird.

Apfel-, Wein-, Zitronensäure:⁶³⁰ Ueber das Kalziumsalz einer noch unbekannten (?) Säure im Traubenwein und die Erkennung von Traubenwein und Apfelwein für sich und in Gemischen berichtet W. Schulte.⁶³¹ Zum Nachweis der Zitronensäure führt A. Mayrhofer⁶³² die Reaktion nach Stahre und auch die Identitätsreaktion nach Denigès am Objektträger aus. Auch die Ueberführung der Zitronensäure nach Broeksmid in Aceton und Jodoform kann mikrochemisch verwandt werden:⁶³³ Die zu prüfende Lösung wird mit etwas kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung in einer beiderseit zugeschmolzenen Kapillare eine halbe Minute im siedenden Wasserbad erwärmt, hierauf kräftig zentrifugiert, dann der Gasraum durch Abbrechen des Kapillarenendes geöffnet, endlich das abgeschiedene Mangansuperoxyd durch entsprechendes Abschneiden des Röhrchens entfernt. Nun saugt man zirka 10 mm konz. Ammoniak zur Lösung in die Kapillare, entfernt sich abscheidenden Braunstein abermals durch Zentrifugieren, wonach noch zirka 3 mm Normal-Jod(K)lösung zur Probe gebracht werden. Man mischt durch Zentrifugieren in mehrmals gewendeter Lage, erwärmt im Wasserbad auf 40°, worauf das gebildete Jodoform am besten nach dem Ausblasen der Flüssigkeit auf einen Objektträger unter dem Mikroskop festgestellt werden kann; es zeigt in der Regel die Sternform. (Es sei bemerkt, daß unter Umständen auch Jodstickstoff ausfallen kann.) Mit 80 γ Zitronensäure wurde noch eine sehr kräftige Reaktion erhalten.

Fumarsäure: Van Itallie⁶³⁴ benutzt zum Nachweis Kristallfällungen mit Thallonitrat (Prismen mit schiefer Auslöschung), Bleiacetat (Prismen, oft zu Sternen vereinigt) und Kupferacetat (hellblaue Nadeln, Sphäriten). Abbildungen der Kristalle der freien Säure und des Kalziumfumarats findet man bei C. Wehmer.⁶³⁵

⁶³⁰ Siehe auch unter Oxalsäure.

⁶³¹ Chem. Ztg. 42, 537 (1918).

⁶³² Az. 214.

⁶³³ Ueber Anregung von F. Emich ausgeführte Versuche des Referenten.

⁶³⁴ Pharm. Weekblad 59, 1312; Chem. Zentralbl. 1923, II, 509.

⁶³⁵ Ber. 51, 1663 (1918).

Fettsaure Salze: Es sei nur auf Kenneth MacLennans⁶³⁶ Arbeit über die mikroskopische Struktur der Seifen hingewiesen.

Fette und Oele (Fettsäuren, Lipoidel): L. Rosenthaler⁶³⁷ benutzt zum Nachweis (auch in der Pflanze) und zur Unterscheidung der Fette und Oele die Kristallisationen mit konz. alkoholischer Kali- oder Natronlauge. Dieselben sind zwar häufig sehr ähnlich, doch lassen sich in einigen Fällen Gruppen auseinander halten. Nephelometrisch sind mit Bloor's Reagenz⁶³⁸ Fett oder Oel (Phosphatide) noch in der Verdünnung 1 : 1 Million nachzuweisen. E. M. Chamot⁶³⁹ macht darauf aufmerksam, daß man frische Kuhbutter mittels des Polarisationsmikroskops einfach von alter Butter, bzw. Butterfett und Kunstbutter unterscheiden kann. Nur erstere gibt zwischen gekreuzten Nikols mit zugeschaltetem Gipsblättchen ein einheitlich rotes Gesichtsfeld. Nach einem Verfahren von Altmann (1893) können Fettstoffe noch in Mengen von 10 γ ohne Zuhilfenahme eines Mikroskops auf Papier oder einer Glasunterlage untersucht werden. H. H. Escher⁶⁴⁰ hat das Verfahren an 40 Fettstoffen in Serienversuchen geprüft und gibt eine Uebersicht über Färbungen mit Sudan III, Scharlach R, Nilblau, Bakterienfarbstoffen, Osmiumsäure, Kaliumpermanganat und Beizungen mit Al, Fe, Cr, Cu, usw.

Ciaccio⁶⁴¹ behandelt Gewebestücke 24 bis 48 Stunden mit gesättigter, wässriger Zinkacetatlösung, wäscht mit Wasser, härtet mit Alkohol und zieht hierauf mit Xylol und Schwefelkohlenstoff (bei Anwesenheit von Cerebrosiden außerdem mit Methylalkohol-Chloroform und bei Anwesenheit von Lipofuscinen mit Salzsäure-Alkohol) aus: Nur die Zinksalze der gesättigten höheren Fettsäuren sind dabei unlöslich und können nun mit Sudan III oder Scharlach R gefärbt werden, während ungesättigte Fettsäuren, Cholesterin, Glycerinester, Cholesterinester, Phosphatide und Cerebroside in Lösung gegangen sind. Zum Nachweis der Fettsäuren

⁶³⁶ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 393 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1290.

⁶³⁷ Schweiz. Apoth. Ztg. 58, Nr. 44—46 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 915.

⁶³⁸ Chem. Zentralbl. 1914, I, 1854, und 1915, II, 983.

⁶³⁹ Ch. M. 261. Vgl. F. M. Litterscheid, Ztschr. angew. Chem. 38, 135, Chem. Zentralbl. 1925, I, 1823.

⁶⁴⁰ Korr.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 49, 1609; Chem. Zentralbl. 1920, II, 114.

⁶⁴¹ Pathologica 13, 183; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 842.

im tierischen Gewebe empfiehlt Shigeki Mori⁶⁴² Färbung mit Kresolfuchsin nach Vorfärbung mit Hämatoxylin. Die genannten erwiesen sich unter 260 Farbstoffen am geeignetsten. Ueber säurefeste Färbung des Kephaling siehe man Ryoichi Koganei.⁶⁴³ Zum Nachweis von Lipoiden in Pflanzenzellen färbt F. Czapek⁶⁴⁴ mit einer Lösung von Sudan III in einem Gemisch von 2 Teilen Amylenhydrat, 8 Teilen Wasser und 1 Teil Pyridin.

Aminosäuren:⁶⁴⁵ O. Loew⁶⁴⁶ weist Aminosäuren in Pflanzenschnitten durch Erwärmen mit Ninhydrinlösung nach. Ueber die mikrochemische Charakterisierung der α -Monamino-säuren siehe man O. Werner,⁶⁴⁷ über den biologischen Nachweis proteinogener Amine M. Guggenheim und W. Löffler.⁶⁴⁸ Zum Nachweis des Cystins in Harnsteinen löst G. Denigès⁶⁴⁹ 1 mg des Harnsteinpulvers am Objektträger in einem Tropfen konz. Salzsäure. Es erscheinen bei starker Vergrößerung im Tropfen die prismatischen Nadeln des Cystinchlorhydrates, die sich auf Zugabe von Wasser lösen, während Harnsäure ungelöst bleibt.

Eiweißstoffe:⁶⁵⁰ Nach einer vorläufigen Mitteilung von Eisler und Portheim⁶⁵¹ stellt alkoholische Chlorophylllösung ein empfindliches Fällungsreagenz auf Eiweis dar. Nephelometrisch läßt sich mit dem Koberschen Reagenz⁶⁵² Protein in der Verdünnung 1:1 Million noch nachweisen. Nur verwiesen sei auf Jan Bečka⁶⁵³ bezüglich einer Tropfenmethode zum Studium der

⁶⁴² Acta dermatol. 1, 173 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1246 u. 2802.

⁶⁴³ Journ. of Biochem. 2, 495 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1386.

⁶⁴⁴ Ber. dtsh. bot. Ges. 37, 207 (1919). Siehe auch A. Amato, Chem. Zentralbl. 1915, I, 757, über die Lipoide der Blastomyceten.

⁶⁴⁵ Bzgl. Betain siehe unter 3 a) Allgemeines.

⁶⁴⁶ Flora 110, 262 (1918). Hierzu Lasersteine, Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 288 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, I, 903, über biochem. Gewebsreaktionen mit Ninhydrin und W. Berg, Pflügers Arch. d. Physiol. 195, 543; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 865, über die Ninhydrinreaktion zum Nachweis niederer Eiweißkörper in mikroskop. Präparaten.

⁶⁴⁷ Diese Ztschr. 1, 33 (1923).

⁶⁴⁸ Biochem. Ztschr. 72, 303 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, I, 491.

⁶⁴⁹ Journ. Soc. Pharm. Bordeaux 58, 8 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 61.

⁶⁵⁰ Siehe auch unter Biochemie. — Ueber eine Modifikation des Esbachschen Eiweißnachweises im Harn siehe P. Bergell, Ztschr. f. klin. Med. 90, 317 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 16.

⁶⁵¹ Anzeiger d. Akad. d. Wiss., Wien 1922, 22.

⁶⁵² Chem. Zentralbl. 1913, II, 1897, und 1915, II, 1262.

⁶⁵³ Biochem. Ztschr. 137, 456; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 565.

Koagulation von Eiweißstoffen und auf O. Loew⁶⁵⁴ über eine labile Eiweißform und ihre Beziehung zum lebenden Protoplasma.

6) Kohlehydrate: ⁶⁵⁵

Ueber einen „Mikro-Gärversuch“ sehe man F. Emichs Praktikum.⁶⁵⁶ Ferner sei erwähnt, daß die Barfoedsche Reaktion auf reduzierende Monosen nach W. H. Welker⁶⁵⁷ bereits durch sehr geringe Natriumchloridmengen beeinträchtigt wird.

Glukose: Läßt man Diabetikerharn mit Fehlingscher Lösung in der Kälte stehen, so geht die Farbe bekanntlich über Grün und Gelb in Orange über. M. H. Fischer und M. O. Hooker⁶⁵⁸ untersuchen nun Tropfen der Lösung in den verschiedenen Stadien im Ultramikroskop und beobachten derart das Anwachsen der Cuprooxydteilchen.

Saccharose: H. Claassen⁶⁵⁹ empfiehlt zur Kontrolle der Filtrierbarkeit die mikroskopische Untersuchung aller bei Scheidung und Saturation der Zuckersäfte entstehenden Niederschläge.

Laktose: K. Herzberg⁶⁶⁰ isoliert zum Nachweis im Harn den Milchzucker zunächst als Osazon, oxydiert diesen mit Permanganat und prüft hierauf nach Salkowski mit Depton, FeCl_3 und HCl (Blaufärbung).

Stärke: ⁶⁶¹ O. L. Sponsler⁶⁶² kommt mit Hilfe der Röntgenspektroskopie zu dem Schluß, daß die in den Stärkekörnern

⁶⁵⁴ Ebenda 71, 306; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1147.

⁶⁵⁵ Ueber die optischen Eigenschaften der Osazone sei auf F. E. Wright, Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 1647; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1071, verwiesen.

⁶⁵⁶ Seite 140.

⁶⁵⁷ Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2227; Chem. Zentralbl. 1916, I, 37. — Nach P. Fleury und P. Tavernier, Journ. Pharm. et Chim. 171 30, 225; Chem. Zentralbl. 1924, II, 2617, reduziert bei längerem Erhitzen auch Lactose.

⁶⁵⁸ Journ. of Laboratory and Chim. Medicine 3, 3 (1918).

⁶⁵⁹ Ztschr. d. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1920, 203.

⁶⁶⁰ Biochem. Ztschr. 119, 81; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 773.

⁶⁶¹ Siehe auch unter Gerbstoffe. — Ueber Jodstärke Berczeller, Biochem. Ztschr. 84, 106 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 335.

⁶⁶² Journ. of Bot. 9, 471 (1922); Hiezu O. Gertz, Bot. Not. 1922, 113; Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 82.

nachgewiesene Struktur nicht als Kristallstruktur gedeutet werden könne. (?) Zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur unter dem Mikroskop verwandten Dox und Roark⁶⁶³ eine elektrisch geheizte Kammer, Francis und Smith⁶⁶⁴ eine Kammer mit zirkulierender Heizflüssigkeit. Schütz und Wein⁶⁶⁵ weisen Kartoffelstärke in Brot durch Färbung mit Neutralrot, Methylenblau oder Thionin nach, welche Farbstoffe die Kartoffelstärke weitaus am stärksten anfärben. In einem Gemisch sind Kartoffel-, Weizen- und Roggenstärke nach Vorbehandlung mit Karbolwasser durch Färbung mit drei sauren Farbstoffen (Wasserblau, Orcein, Eosin) und einem basischen Farbstoff (Safranin) und nachfolgendes Beizen mit saurer Chromatlösung zu unterscheiden:⁶⁶⁶ Es färben sich Kartoffelstärke purpurrot, Weizenstärke schwach rosa, Roggenstärke gelb bis braun.

Glykogen und Dextrin werden von E. Mameli Calvino⁶⁶⁷ bei pflanzenmikrochemischen Untersuchungen durch Färbung mit 0,5% Orseillin in 90%igem Alkohol unterschieden: Glykogen karminrot, Erythrodextrin ungefärbt.

Zellulose: Das bekannte Zellulosereagenz Kupferoxyd-ammoniak wird nach O. Dischendorfer⁶⁶⁸ am besten durch Auflösen von kristallisiertem Kupferhydroxyd (nach Böttger) in starkem Ammoniak hergestellt und ist möglichst unter Luftabschluß aufzubewahren, um wirksam zu bleiben.

Amyloid wird von H. Ziegenspeck⁶⁶⁹ in jugendlichen Pflanzenorganen mittels Chloraljod oder Jod-Zucker nachgewiesen (Blaufärbung der Membranen).

γ) Cyanverbindungen.

Cyanwasserstoffsäure: H. Brunswik⁶⁷⁰ entwickelt die Blausäure in der Gaskammer und läßt sie auf

⁶⁶³ Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 742 (1917).

⁶⁶⁴ Zit. unter Allgemeiner Teil, Wärme.

⁶⁶⁵ Chem. Ztg. 39, 143 (1915).

⁶⁶⁶ E. Unna, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel, 36, 49; Chem. Zentralbl. 1918, II, 1083. Siehe auch L. Rosenthaler, Schweiz. Apoth. Ztg. 61, 654 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 451, über das Verhalten verschiedener Stärkesorten gegen Farbstoffe, verd. Lauge und Säure.

⁶⁶⁷ Riv. di Biol. 5, 486 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2291.

⁶⁶⁸ Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 97 (1922).

⁶⁶⁹ Ber. Dtsch. bot. Ges. 37, 273 (1919).

⁶⁷⁰ Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Kl. I, 130, 383 (1922), H. Brunswik u. Neureiter, Wiener klin. Wchschr. 35, 623; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 740, empfehlen die Reaktion auch f. toxiolog. Zwecke.

einen Tropfen 1%iger Silbernitratlösung, der am Deckel der Kammer hängt, einwirken. Es zeigen sich nach kurzer Zeit charakteristische Formen, oder bei Anwesenheit von viel HCN eine weiße Trübung. Kristallisiert man bei aufgelegtem Deckgläschen durch Erwärmen mit 50%iger Salpetersäure um, so erhält man feine Nadeln und Nadelbüschel. Zum Unterschied vom Silberchlorid ist das Cyanid doppelbrechend und ferner weitaus lichtbeständiger. Die sehr charakteristische Reaktion ist überdies derart empfindlich, daß man damit in einem Kölbchen, in das man Tabakrauch geblasen hat, die anwesende Blausäure nachweisen kann; auch geringe Mengen Leuchtgas geben bereits die Reaktion. Aus methylenblauhaltigen Lösungen fällt das Cyansilber wie das Chlorsilber in blaugrünen Kristallen aus. Um die Blausäure aus Cyaniden in Freiheit zu setzen, gibt man Oxalsäure (treibt HCl nicht aus) oder Natriumbicarbonat⁶⁷¹ (zerlegt komplexe Eisencyansäuren nicht) zu. P. Lavalie und Varenne⁶⁷² benutzen zum toxikologischen Nachweis die Ueberführung ins Ferrirhodanid; Erfassungsgrenze 54 γ . Die Reaktion mit Natriumpikrat stellt É. M. Chamot⁶⁷³ derart an, daß er die Cyanwasserstoffdämpfe auf ein Töpfchen Natriumpikratlösung einwirken läßt. Bei Einwirkung von Blausäuredämpfen auf eine ammoniakalische Alloxanlösung tritt nach G. Denigès⁶⁷⁴ Abscheidung von Oxaluramid in Kristallen auf, die sich häufig zu eigentümlichen sternartigen Mustern gruppieren. Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man die Alloxanlösung statt mit Ammoniak mit Pyridin alkalisch macht: In diesem Falle scheiden sich Büschelgekrümmter Nadeln ab; 0,1 γ HCN und weniger geben noch die Reaktion. (Eine Mischung von Alloxanreagenz und KCN ist wiederum als Ammoniakreagenz verwendbar.) — Auf die Entfärbung durch Jod gebläuter Stärkekörner basiert L. Rosenthaler⁶⁷⁵ den Nachweis von HCN in Pflanzenmaterialien. Dieses Verfahren wurde auch zum lokalisierten Nachweis von Blausäureglukosiden und von Emulsin in Schnitten (von bitteren Mandeln und Kirschchlorbeerblättern) verwandt.⁶⁷⁶

⁶⁷¹ Vgl. Chamot, Ch. M. 424.

⁶⁷² Journ. Pharm. et Chim. [7] 12, 74 u. 17, 97; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1096 u. 1918, I, 1074. — Vgl. J. M. Kolthoff, diese Ztschr. 2, 71.

⁶⁷³ Ch. M. 424.

⁶⁷⁴ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1921, H. 1; C. r. soc. de biologie 84, 309; Chem. Zentralbl. 1921, II, 623.

⁶⁷⁵ Schweiz. Apoth. Ztg. 60, 477; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1124.

⁶⁷⁶ Rosenthaler u. Seiler, Ber. Dtsch. pharm. Ges. 32, 245. (1922); Chem. Zentralbl. 1923, I, 256.

Cyansäure: Chamot⁶⁷⁷ verwendet die Reaktion von Blomstrand (Blaufärbung beim Versetzen mit Co-acetat; beim Eindunsten scheiden sich dunkelblaue tetragonale Dendriten, Täfelchen und Prismen von $K_2Co(CNO)_4$ aus). Nach H. Fosse⁶⁷⁸ scheidet sich Silbercyanat beim Erkalten der gesättigten heißen Lösung in Kristallen aus, die, stark vergrößert, wie sägeförmig gezähnte Fasern erscheinen. Mit Hydroxylaminchlorhydrat verrieben, geht Silbercyanat in Oxyharnstoff über, der mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung gibt. Nach E. A. Werner⁶⁷⁹ geben Cyanate mit Pyridin und Kupfersulfat versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt eine saphirblaue Färbung (hervorgerufen durch die Verbindung $Cu \cdot (C_5H_5N)_2 \cdot (CNO)_2$), die noch bei einer Verdünnung der Cyanatlösung von 1 : 20.000 auftritt.

Rhodianwasserstoffsäure: Als Komplex $CuPy_2(CNS)_2$ ⁶⁸⁰ sind Rhodanide noch in der Verdünnung 1 : 50.000 nachweisbar. G. Denigès⁶⁸¹ erhitzt die Probe mit dem gleichen oder doppelten Volumen Mercurisulfatlösung 5 Minuten am Wasserbad, worauf bei Anwesenheit von Thiocyanat eine Fällung von Dithio-trimercurisulfat, $S_2Hg_3SO_4$, (strahlig gruppierte Prismen, gekreuzte Streitäxte) entsteht; Empfindlichkeit 1 : 4 Millionen.

9) Kohlensäurederivate:

Kohlenoxychlorid: wird nach A. Kling⁶⁸² und R. Schmutz⁶⁸² in einem Gase nachgewiesen und bestimmt, indem man es mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter pro 5 Minuten in kleinen Blasen durch einige cm³ kaltgesättigten Anilinwassers streichen läßt: Es fallen Nadeln von Diphenylharnstoff aus. Bei Anwendung von 5 Litern Gas findet man derart noch 0,001 Vol. % Phosgen.

Harnstoff: ⁶⁸³ Mit Xanthydrol sind noch zirka 0,3 γ Harnstoff als Dixanthyharnstoff (feine Nadeln) nachweisbar.⁶⁸⁴

⁶⁷⁷ Ch. M. 424.

⁶⁷⁸ Compt. rend. 171, 722 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 1045.

⁶⁷⁹ Journ. Chem. Soc. London 123, 2577 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2191.

⁶⁸⁰ Chem. Zentralbl. 1922, IV, 737 u. 735. Siehe auch unter Kupfer.

⁶⁸¹ Bull. Soc. Chim. de France [4] 17, 380 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 363.

⁶⁸² Compt. rend. 168, 773; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 257.

⁶⁸³ Siehe auch unter 3a) Allgemeines.

⁶⁸⁴ Nach Versuchen des Referenten: F. Emich, Prakt 140. — Vgl.

Veronal, Luminal, Proponal:⁶⁸⁵ werden nach van Itallie und van der Veen⁶⁸⁶ zur Unterscheidung in Natronlauge gelöst und eine Spur festen Ammonphosphats zugesetzt: Veronal fällt sofort in monoklinen Kristallen; bei den anderen geht der Kristallisation meist eine tröpfchenförmige Ausscheidung der freien Säuren voraus. Luminal gibt meist sechsseitige, Proponal meist rechteckige, stark doppelbrechende Täfelchen.

Purinbasen: Siehe Alkaloide.

e) Karbozyklische Verbindungen.

Terpentinöl: Siehe unter Petroleum.

Anilin: J. Scott⁶⁸⁷ gibt Abbildungen der Kristallformen von Anilinchlorhydrat.

Acetanilid (Acetphenetidin): O. Tunmann⁶⁸⁸ teilt einen mikrochemischen Arbeitsgang für den Nachweis der nach dem Verfahren nach Staß-Otto aus saurer Lösung mit Aether ausschüttelbaren „Gifte“ mit. Berücksichtigt werden Veronal, Acetanilid, Salicylsäure, Phenacetin, Pikrinsäure, Pikrotoxin und Antipyrin. Bezüglich der Einzelheiten und Beschreibung der Reaktionen der einzelnen Stoffe sei auf die angeführten Literaturstellen, verwiesen. A. Mayrhofer⁶⁸⁹ gibt im Anschluß an die Arbeit Tunmanns Reaktionen von Acetanilid, Acetphenetidin, Antipyrin und Amidopyrin an.

Thymol: Siehe 3: a) Allgemeines.

Phloroglucin, Katechin und Derivate geben eine Rottfärbung mit dem Reagenz von M. Joachimowitz⁶⁹⁰ (0,5 g Dimethyl-aminobenzaldehyd gelöst in einem Gemisch von 8,5 g

A. Piras, Arch. di fisiol. 21, 167 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2192, über den histochem. Nachw. v. Harnst. mit Xanthidrol, und K. Walter, Klin. Wchschr. 2, 170; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 7, über d. Nachw. v. Harnst. in der Niere.

⁶⁸⁵ Vgl. auch P. A. Ellis Richards, unter „Sulfonal“, O. Tunmann, unter „Acetanilid“, und etwa noch W. Zimmermann, Apoth. Ztg. 35, 382; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 704, über den Nachw. von Veronal u. Veronalstämmchen in kleinen Mengen Harn.

⁶⁸⁶ Pharm. Ztg. 64, 602 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 801.

⁶⁸⁷ Chem. Trade Journ. 65, 673 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 462.

⁶⁸⁸ Apoth. Ztg. 32, 289, 298, 441, 447; Chem. Zentralbl. 1917, II, 137 u. 499.

⁶⁸⁹ Ztschr. Allg. Oest. Apoth. Ver. 56, 39, 47 u. 57; Chem. Zentralbl.

1918, I, 1196.

⁶⁹⁰ Biochem. Ztschr. 82, 324 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, II, 395.

Wasser und 8,5 g konz. Schwefelsäure). Die Reaktion wird bei der Untersuchung von Pflanzengeweben verwandt.

Dulcin: Nach G. Denigès und Tourrou⁶⁰¹ fällt Dulcin beim Verdünnen seiner Lösung in konz. Schwefelsäure (bzw. Eisessig) mit Wasser in Blättchen aus, deren Umrisse an Treppenprofile oder Mauerreste erinnern. Beim Eindampfen der Eisessiglösung bilden sich Kristallnadelaggregate, von Palmwedelform. Löst man Dulcin in Salpetersäure (1,39) und verdünnt hierauf mit einem Tropfen Wassers, so fallen orange bis ziegelrote, wetzsteinförmige Kristalle von p-Aethoxy-nitro-phenylharnstoff. Wenige γ Dulcin sind mittels dieser Reaktion nachweisbar. Die beiden Autoren geben noch Modifikationen der Reaktionen von Morpurgo und von Jorissen an. Aus Wein, Nahrungsmitteln empfehlen sie das Dulcin mit Chloroform auszuziehen.

Vanillin: H. Herissey und Delauney⁶⁰² führen Vanillin in wässriger Lösung durch Ferrichlorid oder durch oxydierendes Champignonferment in Dehydrovanillin über, das beim Abkühlen ausfällt. Dehydrovanillin ist löslich in Lauge und wird durch Essigsäure wieder gefällt: Nadeln und Nadelbüschel.

Pikrinsäure: Vgl. Acetanilid.

Saccharin: fällt G. Denigès⁶⁰³ aus der wässrigen Lösung seiner Salze (NH_4 - oder Na-Salz) durch Zusatz von 10%iger Schwefelsäure oder von konz. Salzsäure: Pyramiden, Tafeln von rhomboidalen Umrissen, event. mit eingezeichneten Diagonalen. Eine Kristallfällung von Silbersaccharinat erhält derselbe Autor durch Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung zu festem Ammon- oder Na-Saccharinat: Prismatische Kristalle.

Stovain: Siehe unter Kokain.

Gerbstoffe: ⁶⁰⁴ A. Sperlich ⁶⁰⁵ fand im Jod ein brauchbares Reagenz auf Gerbstoffe, das sich insbesondere zur Darstellung der Verteilung von Gerbstoff und Stärke in pflanzlichen Geweben eignet. Die Schnitte werden in etwas Wasser gebracht,

⁶⁰¹ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1922, H. 1; Compt. rend. 173, 1184 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 326.

⁶⁰² Journ. Pharm. et Chim. [7] 28, 257 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 221.

⁶⁰³ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1921, H. 2.

⁶⁰⁴ Siehe auch unter „Phloroglucin“.

⁶⁰⁵ Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Jänner 1917; Ber. Dtsch. bot. Ges. 35, 69 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 976; M. d. Pflz. 174.

das ein Kriställchen Jod enthält. Nach einiger Zeit bringt man sie in Alkohol, der den verholzten Membranen, den gerbstofffreien Zellen usw. das Jod entzieht. Die Gerbstoffe bleiben braun, Stärke (bei nicht zu langem Differenzieren im Alkohol) blau gefärbt. Wester⁶⁹⁶ wendet zum gleichen Zwecke das Jod in Dampfform an.

Salicylsäure: ⁶⁹⁷ H. L. Smith⁶⁹⁸ läßt am Objektträger aus ätherischer Lösung kristallisieren: Ein Gehalt von 5% Paraoxybenzoesäure ist dann bereits feststellbar.

Aspirin: Nach D. E. Tsakalotos⁶⁹⁹ zeigt bis gerade zum Schmelzen erhitztes Aspirin nach dem Wiedererkalten stärker-ähnliche Struktur.

Salol, Betol (Salicyl- β -Naphthol), Benzo-Naphthol (Benzoyl- β -Naphthol), Salophen (Salicyl-Acetyl-*p*-Aminophenol) und Kre-Salol (Salicyl-*p*-Kresol): L. Rosenthaler⁷⁰⁰ berichtet über die merkwürdige Tatsache, daß Salol in einer frisch bereiteten Verreibung noch in der sechsten Dezimalverdünnung nachweisbar ist, während die Nachweisbarkeit in einer 48 Stunden alten Verreibung nur bis zur vierten Dezimalverdünnung reicht. G. Denigès⁷⁰¹ löst die Phenolester der Reihe nach in Chloroform, Eisessig und Alkohol und läßt jedesmal verdunsten: Bei Salol hinterbleiben aus Chloroform und auch aus Eisessig ölige Tröpfchen; aus Alkohol hinterbleiben fettartige Tröpfchen, während gleichzeitig Gruppen von rhombischen Blättchen auskristallisieren. Auch die Rückstände aus Chloroform und Eisessig kristallisieren beim Animpfen mit Spuren festen Salols. Betol liefert aus Chloroform ölige Tröpfchen, sehr selten kristallinische Massen; aus Eisessig erhält man rhombische Blättchen und Anhäufungen rhombischer Prismen. Benzo-Naphthol scheidet sich aus Chloroform kristallinisch in konzentrischen Ringen aus; aus Essigsäure erhält man kugelige und strauchartige Aggregate von Stäbchen und Nadeln, oft einzelne kleine Prismen.

⁶⁹⁶ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31, 179 (1921).

⁶⁹⁷ Vgl. Acetanilid. — Ueber ein Kristallisationsphänomen siehe C. R. Bailly, Nature 112, 10 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 994. — Man sehe ferner über Hydrargyrum salicylicum bei A. Mayrhofer, Chem. Zentralbl. 1919, II, 533.

⁶⁹⁸ Analyst 41, 3 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, I, 722.

⁶⁹⁹ Im Original, Journ. Pharm. et Chim. [7] 14, 174; Chem. Zentralbl. 1916, II, 690, weitere Identitätsreaktionen.

⁷⁰⁰ Schweiz. Apoth. Ztg. 57, Nr. 47 u. 49 (1919).

⁷⁰¹ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1922, H. 4.

Salophen löst sich in Chloroform nur wenig, am geeignetsten ist Aceton; aus beiden Lösungsmitteln kristallisieren rhombische Täfelchen aus. Kre-Salol gibt aus Chloroform, Eisessig, Aceton, Alkohol und Pyridin keine Kristallisation; um solche hervorzurufen, müssen die hinterbleibenden öligen Rückstände mit festem Kre-Salol angeimpft werden. Mit Schwefelsäure und Formol geben: Salol und Kre-Salol: eine weißliche Trübung, hierauf Rotfärbung, die sich in der Wärme verstärkt (mit Schwefelsäure allein keine Reaktion). Betol und Benzo-Naphthol eine gelbbraune Färbung, beim Erhitzen schwarz (mit Schwefelsäure allein gelblich). Salophen wird in der Kälte blaßrosa, beim Erhitzen Vertiefung der Farbe, endlich braun.

Cumarin: A. Navez⁷⁰² benutzt zum Nachweis die Reaktionen mit basischem Bleiacetat, mit Chlorzink-Jod-Lösung, mit Jod, mit Antimonpentachlorid und mit Ostschem Pulver.

Tyrosin: Ueber die Identifizierung berichten Kendall und Osterberg;⁷⁰³ der Abhandlung sind 30 Mikrophotographien beigegeben.

Organische Quecksilberpräparate: Mikrochemische Identitätsreaktionen für Hydrargyrum salicylicum, Hydrargyrum oxycyanatum, Hydrarg. sozodolicum, Hydrarg. succinimidatum, und Hydrarg. tannicum oxydulatum gibt A. Mayrhofer⁷⁰⁴ an. J. Melon⁷⁰⁵ und G. Gilta⁷⁰⁵ untersuchten die kristallographischen Konstanten des Atoxyls.

Benzophenone: Ueber den Polymorphismus der Benzophenone sehe man K. Schaum und K. Unger.⁷⁰⁶

Oxymethylanthrachinone isoliert man nach L. Kofler⁷⁰⁷ aus Anthrachinondrogen am einfachsten durch Mikrosublimation. Man erhält gelbe Nadeln oder kugelige Massen, die sich in alkoholischer Kalilauge mit roter Farbe lösen. Ueber Oxymethylanthrachinone und ein Anthraglykoside spaltendes Enzym im Rhabarber sehe man Wasicky.⁷⁰⁸

α -Naphthol und β -Naphthol⁷⁰⁹ unterscheiden sich

⁷⁰² Chem. Zentralbl. 1923, I, 65.

⁷⁰³ Journ. Biol. Chem. 40, 265 (1919).

⁷⁰⁴ Ztschr. Allg. Oest. Apoth. Ver. 56, 341, 350 (1918), und 57, 25 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, II, 533.

⁷⁰⁵ Beide Chem. Zentralbl. 1923, I, 53.

⁷⁰⁶ Ztschr. anorg. Chem. 132, 90 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1310.

⁷⁰⁷ Ztschr. Allg. Oest. Apoth. Ver. 56, 231; Chem. Zentralbl. 1918, II, 676.

⁷⁰⁸ Ber. Dtsch. bot. Ges. 33, 37 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, I, 899.

⁷⁰⁹ Vgl. unter 3, a) Allgemeines.

nach G. Denigès⁷¹⁰ beim Verdunsten ihrer Lösung in Chloroform: α -Naphthol gibt längliche monokline Prismen, meist zu baumartigen Gruppen aneinandergereiht, β -Naphthol glänzende rhombische Blättchen, zu Gruppen aneinandergelegt. Mit Schwefelsäure und einer Spur Formol geben die beiden Naphthole in der Kälte eine gelbbraune Färbung, die beim Erwärmen bei der α -Verbindung in rotbraun, bei der β -Verbindung in schwarz übergeht.

Menthol: Siehe unter 3: a) Allgemeines.

ζ) Heterozyklische Verbindungen.

Flavonderivate: ⁷¹¹ Salzsäure scheidet nach G. Klein⁷¹² bei 40° aus frischen wie trockenen Pflanzenteilen die Flavone in schön kristallisierter Form lokalisiert ab. Die Kristalle können durch Reaktion mit Ferrichlorid, Bariumhydroxyd, Bleiacetat, Fehling'scher Lösung oder ammoniakalischer Silbernitratlösung näher charakterisiert werden. Das chemisch reine Gentisin besteht nach O. Tunmann⁷¹³ aus schmalen, langen, teilweise schwach gebogenen Prismen mit geraden Endflächen. Zum Umkristallisieren eignet sich Alkohol. Charakteristisch sind die Alkalisalze, die man durch Lösen des Gentisins in 10%iger alkoholischer Lauge und darauffolgendes Füllen mit Äther erhält. (Tiefgelbe Nadeln und Prismen). Behandelt man Gentisin mit je einem Tröpfchen Schwefelsäure und Salpetersäure, so erhält man grüne bis blaugrüne Sphärite und Drusen von Nitro-Gentisin, bzw. gelbe, ähnliche Gebilde von Dinitro-Gentisin.

Indigo: Ueber den Nachweis im Blatt nach F. W. Neger siehe diese Ztschr. 2, 25 (1924); man sehe ferner die Arbeiten von Rathgen⁷¹⁴ und von Kempf.⁷¹⁴ Endlich sei auf die Arbeit von K. Pirschle⁷¹⁵ über die Sublimation und das Umkristallisieren von Indigo verwiesen.

Antipyrin, Amidopyrin: Siehe unter Acetanilid.

Tryptophan: F. Kretz⁷¹⁶ konnte den lokalisierten Nachweis in pflanzlichen Geweben mittelst der Voisenetschen Reaktion (konz. HCl + Formaldehyd + NaNO₂) ermöglichen, indem

⁷¹⁰ Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1922, H. 4.

⁷¹¹ Siehe auch unter „Pflanzenmikrochemie“.

⁷¹² Anz. d. Akad. Wiss. Wien, mathem. naturw. Kl. 59, 25 (1922).

⁷¹³ Apoth. Ztg. 31, 181 u. 189 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, II, 65.

⁷¹⁴ Zitiert unter Sublimation im allgemeinen Teil.

⁷¹⁵ Biochem. Ztschr. 136, 403; Referat, diese Ztschr. 1, 32 (1923).

⁷¹⁶ Biochem. Ztschr. 130, 86 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 664.

er, einem Vorschlag von F. Emich folgend, die Pflanzenteile vorher mit Natriumsilicat durchtränkte, wonach bei der Einwirkung der konz. Salzsäure ein strukturerhaltendes Kieselsäureskelett gebildet wurde.

Histidin: Siehe auch 3: a) Allgemeines und H. Brunswik, diese Ztschr. 1, 31 (1923).

Pyridin ist nach Spacu⁷¹⁷ als Doppelrhodanid bis zur Verdünnung 1 : 2.000 nachweisbar.

o-Oxychinolinsalze (Chinosol): geben nach C. Griebel⁷¹⁸ mit gelbem Blutlaugensalz ein hell-kressefarbiges, fein kristallinisches Ferrocyanid (mit 8 Kristallwasser), das bei leichtem Erwärmen in dunkelorange, kurzprismatische (monokline?) Kristalle mit 4 Kristallwasser übergeht. Mit rotem Blutlaugensalz entstehen bis zur Verdünnung 1 : 300 gelbe Spieße und Nadeln des Ferricyanids. Nach C. Th. Mörner⁷¹⁹ kann man mit Hilfe des Magnesiumsalzes o-Oxychinolin noch in der Verdünnung 1 : 25.000 nachweisen.

η) Alkaloide, Glykoside, Bitterstoffe.⁷²⁰
Isolierung und Trennung: Zur Isolierung, bzw. Reinigung wird einerseits die Extraktion, andererseits die Sublimation benutzt;⁷²¹ zur Trennung verwendet R. Eder⁷²² die Sublimation, O. Tunmann⁷²³ für aus saurer Lösung ausschüttelbare „Gifte“ den Gang nach Staß-Otto. L. Rosenthaler⁷²⁴ benutzt zur Extraktion aus Drogen die bereits von Tunmann⁷²⁵ gebrauchte Mischung von Ammoniak und Chloroform. Ueber die Untersuchung

⁷¹⁷ Siehe unter Kupfer.

⁷¹⁸ Pharm. Zentralbl. 62, 452; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 895.

⁷¹⁹ Syenks farmaceutisk Tidskrift 11, 125; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 983.

⁷²⁰ Siehe auch Sieghardt, mikrochemischer Nachweis einiger Alkaloide, Mikrokosmos 8. — Ueber die pharmazeutische Prüfung (auch Titration) der Alkaloide schreibt H. Thoms, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32, 301; Chem. Zentralbl. 1923, II, 288.

⁷²¹ Heiduschka u. Meisner, Arch. d. Pharm. 261, 102; Chem. Zentralbl. 1923, III, 931. — Siehe ferner im quantitativen Teil das wichtige Verfahren von C. A. Yllner.

⁷²² Schweiz. Apoth. Ztg. 54, 717 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 448.

⁷²³ Apoth. Ztg. 32, 289, 298, 441, 447; Chem. Zentralbl. 1917, II, 137 und 499.

⁷²⁴ Schweiz. Apoth. Ztg. 62, 121, 142, 152; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2806.

⁷²⁵ Vgl. unter „Purinbasen“.

von narkotisch wirkenden Extrakten (Opium, Belladonna usw.) sehe man G. Issoglio.⁷²⁶

Optische Untersuchungsmethoden: Die Fluoreszenzerscheinungen an Alkaloiden verwertet R. Heller⁷²⁷ bei toxikologischen Untersuchungen. F. E. Wright⁷²⁸ veröffentlicht Angaben über die charakteristischen optischen Eigenschaften der häufigeren Alkaloide.

Alkaloidreagenzien: An solchen wurden in den Berichtsjahren versucht bzw. empfohlen: Natriumperchlorat und Perchlorsäure,⁷²⁹ Chlorzinkjod,⁷³⁰ Joddampf,⁷³¹ Jodgelatine,⁷³² Kaliumferrocyanid,⁷³³ Antimontrichlorid und Kaliumjodid,⁷³⁴ Diamminotetranitrito-kobalti-kalium, Hexanitrito-kobalti-natrium,⁷³⁵ Komplexe Rhodanide⁷³⁶ und Pikrinsäure.⁷³⁷

Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin, Homatropin: Die ersten drei Alkaloide geben mit p-Dimethyl-amidobenzaldehyd in starker Schwefelsäure nach R. Wasicky⁷³⁸ beim Erwärmen eine kirsch- bis violettrote Färbung. Morphin und Kodein geben bereits in der Kälte eine hellrote Färbung; Chinin färbt in der Wärme bräunlich, Narkotin und Papaverin orange, Physostigmin laubgrün, Veratrin tiefgrün, dann sepia bis rotbraun. R. Eder⁷³⁹ untersuchte die Reaktionen des Atropins und der verwandten mydriatisch wirkenden Alkaloide. Als mikrochemische Spezialreagenzien brachte er dabei einerseits Bromwasser, andererseits Brom-Bromkaliumlösung zur Anwendung.

⁷²⁶ Giorn. Farm. Chim. 72, 101; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 310.

⁷²⁷ Internat. Ztschr. f. physik.-chem. Biologie 2, 397 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, II, 1049.

⁷²⁸ Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 1647; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1071. Vgl. O. M. 196 und 307.

⁷²⁹ G. Denigès einerseits, von Cordier andererseits, zit. unter 3, a) Allgemeines.

⁷³⁰ Tunmann, Apoth. Ztg. 62, 76; Chem. Zentralbl. 1917, I, 701.

⁷³¹ Wester, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31, 179 (1921).

⁷³² H. Handovsky u. E. du Bois-Reymond, Koll. Ztschr. 33, 347 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1330.

⁷³³ H. J. Cole, Philippine Journ. of Sciences 23, 97; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 634.

⁷³⁴ Caille u. Viel, Compt. rend. 176, 1156 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1422.

⁷³⁵ L. Rosenthaler, diese Ztschr. 1, 90 (1923).

⁷³⁶ Derselbe, ebenda 2, 122 (1924).

⁷³⁷ B. E. Nelson u. H. A. Leonard, Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 369 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, III, 381.

⁷³⁸ Ztschr. anal. Chem. 54, 393 (1915).

⁷³⁹ Schweiz. Apoth. Ztg. 54, 501, 517, 534, 544, 560, 609, 621, 657, 669, 685, 717 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 448.

Piperin: Der Piperinnachweis zur Erkennung des Pfefferpulvers⁷⁴⁰ erfolgt derart, daß man das Pulver oder den Schnitt unter dem Deckglas mit Essigester versetzt. Am Deckglasrand bildet sich eine gelbe Zone, in der mit dem Mikroskop flache, monokline, sternförmig gelagerte, stark polarisierende Piperinprismen sichtbar werden.

Eukain: β -Eukainlösungen geben mit gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung Rosetten (Empfindlichkeit 1:1000), mit 5%iger Natrium-salicyllösung einen Niederschlag (1:500). Bei noch höheren Konzentrationen werden auch Reaktionen mit Platin-, Palladium- und Mercurichlorid erhalten.⁷⁴¹

Kokain, Stovain, Heroin usw.:⁷⁴² Ueber Nachweis und Reinheitsprüfung von Cocainum hydrochloricum schreibt R. Wasicky.⁷⁴³ G. Walrand⁷⁴⁴ beschäftigt sich mit der Erkennung und Unterscheidung des Kokains und seiner Ersatzmittel Orthoform, Anästhesin, Novokain, Stovain, Alypin, Holocain, Acoïn, Nirvanin, β -Eukain, Euphthalmin und Tropicocain. — Die Unterscheidung von Kokain und Stovain ist mittels Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure möglich.⁷⁴⁵ In Pflanzenteilen läßt sich das Kokain durch Fällung als Chromat, beziehungsweise durch Sublimation der beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure entstehenden Benzoessäure nachweisen.⁷⁴⁶ — Ueber die Psikain-Base vgl. diese Ztschr. 2, 122 (1924).

Nikotin: Nach O. Tunmann⁷⁴⁷ gibt p-Dimethyl-aminobenzaldehyd, in rauchender Salzsäure gelöst, mit Nikotin eine violettrote Färbung (Erfassungsgrenze 200 γ); andere Alkaloide, Pyridin und Aceton stören nicht, Anilin gibt zwar einen roten Farbstoff, der sich aber sogleich in langen Spießen abscheidet. Mit dieser Reaktion ist der Nikotinnachweis im Tabakrauch einfach möglich. Eine Mischung von 1 Teil konz. Salzsäure mit 3 Teilen gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung gibt noch mit 3 γ Nikotin gelbe prismatische Kristalle.

Cinchona-Alkaloide: E. T. Wherry und Yanovsky⁷⁴⁸ benutzen zur Identifizierung von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin die Bestimmung der kristallographischen und optischen Konstanten.

⁷⁴⁰ O. Tunmann, Apoth. Ztg. 33, 353 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 675.

⁷⁴¹ C. H. Stephenson, Americ. Journ. Pharm. Assoc. 10, 174 (1921); Ztschr. anal. Chem. 61, 365.

⁷⁴² Vgl. auch unter Sulfonal.

⁷⁴³ Ztschr. allg. Oest. Apoth. Ver. 57, 7; Chem. Zentralbl. 1919, II, 878.

⁷⁴⁴ Journ. Pharm. de Belgique 4, 785, 809, 825, 849, 869, 893 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 224.

⁷⁴⁵ G. Denigès, Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux 1917, H. 4; Ztschr. anal. Chem. 61, 366.

⁷⁴⁶ H. Brandstetter, Pharm. Monatsh. 3, 93; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 729.

⁷⁴⁷ Apoth. Ztg. 33, 485; Chem. Zentralbl. 1919, II, 227.

⁷⁴⁸ Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 1063; Berichtigungen ebenda 40, 1955; Chem. Zentralbl. 1918, II, 762, u. 1919, I, 849.

Durch Kristallisieren aus Benzol einerseits, aus 95%igem Alkohol andererseits, werden auch teilweise Trennungen erreicht.

Sparteïn gibt charakteristische Kristallfällungen mit verdünnter Chromsäure (50 γ), mit Zinkchlorid (0,3 γ), Kupferchlorid, Sublimat (30 bis 40 γ), Jodwasserstoffsäure (3 bis 5 γ), Kaliumjodid (5 γ) und Kaliumkadmiumbromid (5 bis 8 γ).⁷⁴⁹

Strychnin und Brucin: Durch Kristallfällung mit Pikrolonsäure sind die beiden Alkaloide zu unterscheiden.⁷⁵⁰

Opium: Zum mikrochemischen Nachweis der im Opium enthaltenen Mekonsäure eignen sich die Salze von Kupfer (50 γ), Silber (5 γ), dreiwertigem Eisen (20 γ) und Pyridin (50 γ). Zur Auffindung des Opiums im Erbrochenen und im Kot taugt auch die Färbung der polygonalen Epidermiszellen der Mohnkapseln mit Chlorzink-Jod.⁷⁵¹ Mit Ammoniak gibt Opiumpulver schöne Sphärökristalle, die sich mit Formalin-Schwefelsäure violett färben.⁷⁵²

Opiumalkaloide: L. van Itallie und van Toorenburg⁷⁵³ behandeln die Alkaloide Pseudomorphin, Tritipin, Kryptopin, Laudanin, Laudanidin und Laudanosin und beschreiben zum Teil sehr empfindliche Reaktionen. Apomorphinlösungen geben beim Aufkochen mit etwas Sublimat und Natriumacetat eine spezifische Blaufärbung, die durch Ausschütteln mit Amylalkohol noch in Verdünnungen von 1:500.000 deutlich sichtbar gemacht werden kann.⁷⁵⁴ Durch Fällung mit Jodwasserstoffsäure lassen sich noch wenige Gamma Morphin und Kodein unterscheiden.⁷⁵⁵

Berberin: Reibt man Hydrastispulver mit Alkohol an und versetzt mit 30%iger Salpetersäure, so treten lange, gelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln von Berberinnitrat auf, die sich beim Erwärmen unter Rotfärbung der Flüssigkeit auflösen.⁷⁵⁶

Purinbasen: Befeuchtet man Schnitte oder Drogenpulver mit Ammoniak, legt ein Deckglas auf und fügt Chloroform zu, so scheiden sich in wenigen Augenblicken anwesende Purinbasen kristallisiert aus.⁷⁵⁷

Akonitin: Die besten Reaktionen zum mikrochemischen (toxikolog.) Nachweis sind jene mit Jodwasserstoffsäure, mit Jod-Jodkalium und Brom-Bromkalium.⁷⁵⁸

⁷⁴⁹ O. Tunmann, Apoth. Ztg. 32, 100; Chem. Zentralbl. 1917, I, 917.

⁷⁵⁰ R. Wasicky, Ztschr. allg. Oest. Apoth. Ver. 52, 35, 41, 53, 67; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1464.

⁷⁵¹ O. Tunmann, Apoth. Ztg. 31, 499, 503 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 131.

⁷⁵² L. Rosenthaler, Schweiz. Apoth. Ztg. 58, 313 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 915.

⁷⁵³ Pharm. Weekblad 55, 169; Chem. Zentralbl. 1918, I, 1079.

⁷⁵⁴ L. Grimbert u. Leclère, Journ. Pharm. et Chim. [7] 11, 23 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, II, 774.

⁷⁵⁵ O. Tunmann, Apoth. Ztg. 31, 148; Chem. Zentralbl. 1916, II, 35.

⁷⁵⁶ O. Ess, Schweiz. Apoth. Ztg. 56, 104; Chem. Zentralbl. 1918, II, 226.

⁷⁵⁷ O. Tunmann, Pharm. Post. 51, 305; Chem. Zentralbl. 1918, II, 219.

⁷⁵⁸ Derselbe, Apoth. Ztg. 30, 678, 686 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 313.

Glukoside von Digitalis: ⁷⁵⁹ Vorsichtig oxydierte Lösungen von Glukosiden mit Digitaliswirkung geben mit Pikrinsäure und Kalilauge eine Rottfärbung; doch sei bemerkt, daß auch Peptone, Aldosen und Aceton diese Reaktion geben (Erfassungsgrenze 30 bis 100 γ).⁷⁶⁰

Kanharidin: Zum Nachweis im Pulver von *Epicauda ruficeps* Ill. verwendet C. van Zijp⁷⁶¹ die Mikrosublimation unter Zusatz von Salzsäure. Das Sublimat reagiert mit Barytwasser langsam unter Bildung feiner Nadeln, die sich um die Kantharidinkristalle festsetzen.

Ueber den Nachweis der Chelidonium-Alkaloide berichtet Kratzmann⁷⁶² an Hand zahlreicher Skizzen; Mirande⁷⁶³ gibt Reaktionen des Alkaloids von *Isopyrum thalictroides* L. an.

Aeskulin: O. Tunmann⁷⁶⁴ empfiehlt zum Umkristallisieren Methylalkohol oder Pyridin. Als beste und auch für den Nachweis in Schnitten geeignete Reaktion ist die Ueberführung in Dibromäskulin mit Brom-Bromkalilösung zu nennen: feine farblose Nadeln.

Baptisin: Zur Abscheidung von Baptisinkristallen aus Schnitten eignen sich Alkohol oder Essigsäure. Auch die Mikrosublimation liefert schöne Kristalle. Zur Anstellung von Farbreaktionen an Schnitten eignen sich Vanadin-Schwefelsäure (violett-blau), Cer-Schwefelsäure und Wolframschwefelsäure (rotviolett).⁷⁶⁵

Chitin (Chitosan): Zum Nachweis wird durch Erhitzen mit konz. Kalilauge in Chitosan übergeführt, das dann außer der Färbung mit Jod-Schwefelsäure noch Fällungsreaktionen mit Alkaloidreagenzien, Pikrolonsäure, Trinitrokresol, Trinitronaphthol, u. a. gibt.⁷⁶⁶ Auch die Salze des Chitins reagieren mit Jod und färben sich mit Kongorot, Orange G, Säurefuchsin, Anilinblau und wasserlöslichem Nigrosin.⁷⁶⁷ Ueber den Nachweis in dekrustierten Skelettsubstanzen mit α- beziehungsweise β-Naphthol sehe man P. Schulze u. Kunike.⁷⁶⁸

⁷⁵⁹ Ueber die Unterscheidung von Kombé- und Gratusstrophanthin siehe C. Reichard, Pharm. Zentralbl. 56, 159, 174 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 491.

⁷⁶⁰ H. Baljet, Pharm. Weekblad 55, 457; Chem. Zentralbl. 1918, II, 562. Ueber die Lokalisation der aktiven Glukoside in den Blättern der Gattung Digitalis: Schweiz. Apoth. Ztg. 56, 248, 262; Pharm. Weekblad 55, 602; Chem. Zentralbl. 1918, II, 541 u. 634.

⁷⁶¹ Pharm. Weekblad 54, 295; Chem. Zentralbl. 1917, II, 304.

⁷⁶² Pharm. Monatsh. 3, 45, 57; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 215 u. 528.

⁷⁶³ Compt. rend. 168, 316; Chem. Zentralbl. 1919, III, 102.

⁷⁶⁴ Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 54, 45, 67; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1277.

⁷⁶⁵ O. Tunmann, Apoth. Ztg. 30, 272; Chem. Zentralbl. 1915, II, 288.

⁷⁶⁶ Van Wisselingh, Folia microbiologica 3, H. 3; Chem. Zentralbl. 1915, II, 98; Vouk, Ber. Dtsch. bot. Ges. 33, 413 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 386; J. Spek, Ztschr. f. wiss. Zool. 118, 313 (1919).

⁷⁶⁷ H. Brunswik, Biochem. Ztschr. 113, 111 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, II, 891.

⁷⁶⁸ Biol. Zentralbl. 43, 556 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 873.

Crocein: O. Tunmann⁷⁶⁹ beschreibt die Kristalle des Coniincrocetins, der K- und Na-Verbindung, der Pyridinverbindung und des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid. Am besten erhitzt man 2 bis 3 Minuten unter dem Deckglas mit Anilin, worauf in 10 bis 12 Minuten dunkelrote Sphärite von Anilincrocein ausfallen.

Hesperidin: Siehe O. Tunmann, Pharm. Zentralh. 56, 135; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1323.

Indikan: Ueber einen empfindlichen Nachweis im Harn siehe A. Jolles.⁷⁷⁰

Pikrotoxin: Siehe Acetanilid.

Mikrophotographien der Kristallisation von Glycyrrhizinsäure-Kalium, Glycyrrhetinsäure und deren Methyl- und Äthylester bringen P. u. W. Karrer u. J. C. Clao.⁷⁷¹

g) Fermente.

Bezüglich des Fermentnachweises in tierischen und pflanzlichen Gewebsschnitten sei verwiesen auf F. Gräffs mikrobiologische Methoden der Fermentforschung in tierischen und pflanzlichen Organismen.⁷⁷² Ueber den lokalisierten Nachweis des Emulsins sehe man auch H. Brunswik.⁷⁷³

d) Besondere Methoden.⁷⁷⁴

Nahrungsmittel: ⁷⁷⁵ Als Aufhellungsmittel für Mehle empfiehlt W. Plahl⁷⁷⁶ gesättigte Silbernitratlösung, welche die Stärkekörner löst, ohne die übrigen Bestandteile zu verändern. Zur Analyse des Brotes färbt C. Posner⁷⁷⁷ mit Ehrlich'scher Triacidlösung oder mit einer Methylenblau-Eosin-Mischung, wobei Cerealienstärke farblos bleibt, während Kartoffelstärke blau gefärbt wird; Kleie färbt sich grün, beziehungsweise blau, der Kleber (Aleuron) rötlich. A. Lingelsheim⁷⁷⁸ bedient sich zum

⁷⁶⁹ Apoth. Ztg. 31, 237 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, II, 279.

⁷⁷⁰ Ztschr. physiol. Chem. 95, 29 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 312.

⁷⁷¹ Helv. chim. acta 4, 103.

⁷⁷² Biol. A. M. Abt. IV, T. 1, S. 93.

⁷⁷³ Oest. bot. Ztschr. 72, 58; Mikrokosmos 16 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1244, u. II, 56.

⁷⁷⁴ Es sei verwiesen auf: Friese, Untersuchungen über die Durchschlagsfestigkeit v. Isolierölen, Wiss. Veröfftl. a. d. Siemenskonzern 1, 41 (1921); W. Robinson, über die mikroskopischen Kennzeichen, die durch die mechan. Beanspruchg. des Holzes entstehen, Proc. Royal Soc. London, B. 210, 49.

⁷⁷⁵ Siehe auch unter „Stärke“. — Verwiesen sei ferner auf Kinzel, Mikroskopische Futtermittelkontrolle, Stuttgart 1918, und auf R. Eder, Schweiz. Apoth. Ztg. 55, 550 (1917): „Ueber die Anwendung der Mikrosublimationsmethode i. d. Toxikologie u. Lebensmittelchemie.“

⁷⁷⁶ Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 307 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 371.

⁷⁷⁷ Berliner klin. Wchschr. 52, 173; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1344.

⁷⁷⁸ Ztschr. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 29, 361; Chem. Zentralbl. 1915, II, 101. — Man sehe auch den bemerkenswerten Aufsatz

Nachweis von Kartoffelzusatz des Polarisationsmikroskops; die Zellwände der Kartoffel sollen sich durch starke Doppelbrechung bemerkbar machen. Färbungen kommen nach Meinung dieses Autors für die praktische Brotuntersuchung nicht in Betracht. Das Fluoreszenzmikroskop verwenden R. Wasicky u. Wimmer⁷⁷⁹ zur Auffindung von Schalen im Kakao. F. Boericke⁷⁸⁰ färbt zum selben Zweck mit einem Glycerin-Karbol-

Textilfasern: ⁷⁸¹ H. L. B. Gray⁷⁸² unterscheidet Wolle von Zellulosefasern durch Aufkochen am Objektträger mit 30%iger Natronlauge, wobei die Wollfasern unter Bläschenbildung stark aufquellen. Die Veränderungen, die die Textilfasern durch Säuren und Laugen erfahren, haben E. Seel u. A. Sander⁷⁸³ einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen. K. von Allwörden⁷⁸⁴ beurteilt die Güte der Wolle nach ihrem Gehalt an Elasticum, einem Stoff, den der Genannte zwischen Schuppen- und Faserzellen der Wollhaare festgestellt hat.

Papier: ⁷⁸⁵ Die Unterscheidung von Holzschliff, Holz-, Sulfit- und Natronzellstoff kann mittels Jod-Jodkalium, Chlorzinkjod, Phloroglucin, Anilinsulfat oder Wurstiers Reagenz erfolgen.⁷⁸⁶ P. Casparis⁷⁸⁷ benutzt eine 15- bis 40%ige Lösung von Kobaltrhodanid als Reagenz auf verholzte Membranen. Diese, Eiweißkristalle, Seide, Wolle, sowie Stärke

von R. J. Meyer über die mikroskopische Struktur der Brotkrume, Die Naturwissenschaften 4, 406 (1916).

⁷⁷⁹ Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 30, 25 (1915).

⁷⁸⁰ Pharm. Zentralh. 57, 339; Chem. Zentralbl. 1916, II, 282.
fuchsin-Pikrinsäurereagenz.

⁷⁸¹ Wertvolle Dienste wird A. Herzogs Werk „Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide“ (Berlin 1924) leisten. — Ueber Lignin sei auf die Referate in dieser Ztschr. 1, 31 (Grüß) verwiesen. Ferner könnte eine Schrift von Litterscheid und Lambardt, „Die Erkennung der Haare unserer Haussäugetiere und einiger Wildarten“ (Hamm in Westfalen 1921) angeführt werden, und hiezu etwa Straßmann, über die Unterscheidung von Haaren, Federn, Seide, Pflanzenfasern durch Färbung, Vierteljahrsschrift für gerichtl. Med., 3. F., 50, H. 2 (1920), und Aiello, mikrochemische Untersuchungen über die durch Bromdämpfe im Kaninchenhaar erzeugten Veränderungen, Chem. Zentralbl. 1917, I, 1017. — Ueber das Lichtbrechungsvermögen tier. Wollen u. a. Textilfasern sehe man A. Herzog, Chem. Ztg. 40, 528; Chem. Zentralbl. 1916, II, 529, über die röntgenograph. Unters. d. Textilfasern, die bei F. Steidler, diese Ztschr. 2, 150 u. 154 zitierte Literatur, u. C. Moncada, Atti I. Congr. naz. Chim. pur. et appl. 1923, 300; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2032.

⁷⁸² Journ. of Ind. and Engin. Chem. 10, 633 (1918).

⁷⁸³ Ztschr. angew. Chem. 29, 261; Chem. Zentralbl. 1916, II, 528.

⁷⁸⁴ Ztschr. angew. Chem. 29, 77. Hiezu P. Kraus und K. Naumann, ebenda 30, 85 u. 135; Chem. Zentralbl. 1916, I, 953, u. 1917, I, 1036, u. II, 86 u. 654.

⁷⁸⁵ Verwiesen sei auf: W. Herzberg, Papierprüfung (Berlin 1915).

⁷⁸⁶ E. O. Rasser, Chem. techn. Wchschr. 1919, 238.

⁷⁸⁷ Pharm. Monatsh. 1920, H. 9, 10, 11.

werden gebläut, dagegen werden nicht gefärbt Zellulose, Hemizellulose, Kork, Chitin, Pentosane usw.; Wasserzusatz entfärbt das Präparat völlig. Ch. G. Bright⁷⁸⁸ färbt zur Erkennung von ungebleichtem Zellstoff nach Cross u. Bevan 15 Minuten in einem 30° warmen Gemisch gleicher Teile zirka 2,7%iger $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und zirka 3,3%iger Ferricyanidlösung. Die Fasern werden gewaschen und hierauf 5 Minuten in eine 45° warme Lösung von Benzopurpurin 4B extra (Bayer) und etwas Oxaminbrillantrot BX (BASF) gebracht: Holzschliff, Jute und ligninhaltige Fasern sind schließlich blau, Lumpenfasern, Sulfit-, Natronzellulose und gebleichte Fasern rot. Dagegen verwirft E. C. Crocker⁷⁸⁹ die Ferri-Ferricyanid-Reaktion auf Lignin als unspezifisch (sie zeigt allgemein reduzierende Substanzen an) und verweist darauf, daß auch die Reaktionen mit Phloroglucin beziehungsweise p-Nitranilin nur die Aldehydspuren kennzeichnen, die Lignin gewöhnlich begleiten. Jentsch⁷⁹⁰ weist ligninhaltige Fasern durch Behandeln mit Phenylhydrazin nach: Orangefärbung, die beim Trocknen an der Luft (event. Erwärmen) in ein leuchtendes Hellgrün übergeht (reine Zellulose erst hellgelb, dann schwachbraun). Zur Unterscheidung von Natron- und Sulfitzellstoff schlägt Rasser⁷⁹¹ Färbung mit Gentianaviolett und Differenzieren mit HCl-haltigem Alkohol vor: Sulfitzellulose tiefviolett, Natronzellulose farblos. Klemm⁷⁹² färbt die Sulfitzellulose mit Sudan III oder mit schwefelsaurem Rosanilin.

Haut und Leder: Zur mikroskopischen Untersuchung von Hautschnitten und Flächen empfiehlt W. Moeller⁷⁹³ Beleuchtung mit auffallendem Licht. Zwei weitere Arbeiten des Genannten über Mikrostrukturen von Haut und Leder⁷⁹⁴ und über Ultramikroskopie der Gerbvorgänge⁷⁹⁵ seien hervorgehoben. Ueber das Verhalten von Fett in Leder sei auf W. Fahrion⁷⁹⁶ verwiesen.

Kautschuk: Ueber die Untersuchung von Füllstoffen siehe Depew u. Ruby⁷⁹⁷ und H. Green.⁷⁹⁸

⁷⁸⁸ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 9, 1044; Chem. Zentralbl. 1918, I, 1199.

⁷⁸⁹ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 13, 625 (1921).

⁷⁹⁰ Wchbl. f. Papierfabr. 49, 60; Chem. Zentralbl. 1918, I, 882. Hiezu O. Adler, Biochem. Ztschr. 128, 32; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 86.

⁷⁹¹ Ztschr. f. Textil-Ind. 22, 193 (1919). Hiezu R. Wasicky, Chem. Zentralbl. 1918, II, 229. — Ueber das Verfahren v. Lofton u. Meritt siehe G. Wisbar, Wchbl. f. Papierfabr. 54, 1993; Zellstoff u. Papier, 3, 157; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 680.

⁷⁹² Wchbl. f. Papierfabr. 48, 2159 (1917).

⁷⁹³ Der Gerber 44, 1 (1918). Ueber die Unters. v. Leder s. a E. Seel u. A. Sander, Ztschr. angew. Chem. 29, 325, 333; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1080.

⁷⁹⁴ Collegium 1916, 16; Chem. Zentralbl. 1916, II, 855.

⁷⁹⁵ Koll. Ztschr. 20, 257; Chem. Zentralbl. 1917, II, 341.

⁷⁹⁶ Chem. Zentralbl. 1917, I, 934, u. 1918, I, 667; hiezu Niegemann, ebenda 1918, I, 305 u. 667.

⁷⁹⁷ Ebenda 1921, IV, 270.

⁷⁹⁸ Ebenda 1922, II, 1058.

4. Biochemie.

a) Allgemeines:⁷⁹⁹ Bezüglich der biologischen Mikrotechnik sei auf den allgemeinen Teil (s. d.) verwiesen und etwa noch hinzugefügt, daß neuerdings auch Gelatinekapillaren⁸⁰⁰ für bestimmte Zwecke Verwendung finden. — Von großer Bedeutung sind die gewonnenen Erkenntnisse in betreff der Möglichkeit des lokalisierten Nachweises einzelner Ionen, bzw. Verbindungen in Geweben. Wichtig sind in dieser Hinsicht die durch das Studium des Phänomens der Liesegangschen Ringe⁸⁰¹ gewonnenen Einblicke, die folgend zusammengefaßt werden könnten: Es gelingt nicht, ein in einer Gallerte gleichmäßig verteiltes Salz durch eine eindringende Reagenzlösung so zu fällen, daß auch der Niederschlag gleichmäßig verteilt wäre,⁸⁰² denn sowie an der Trennungsfläche Reagenzlösung-Gallerte die Niederschlagbildung beginnt, setzt auch die Diffusion des in der Gallerte verteilten Salzes zur Grenzfläche ein. In manchen Fällen bleibt das Gallert- (Gewebe-) Stück selbst ganz frei von Niederschlag, der nur in der umgebenden Flüssigkeit entsteht. Ist das zutretende Reagenz diffusibel, so hängt es vom Verhältnis seiner Konzentration zur Konzentration des Salzes in der Gallerte ab, ob der Niederschlag außerhalb oder innerhalb letzterer entsteht. Manche Reagenzien, z. B. Molybdänsäure,

⁷⁹⁹ Eine Zusammenstellung d. Oberflächenspannung physiol. wicht. Stoffe gibt Berczeller, Koll. Ztschr. 21, 63; Chem. Zentralbl. 1918, I, 598. — Man sehe ferner: W. Biedermann, Pflügers Arch. 202, 223; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2151, über d. Anwend. d. künstl. Verdauung z. mikrochem. Unters. d. Plasmas; M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Koll. Ztschr. 18, 242; Chem. Zentralbl. 1916, II, 402, über die Analogie d. Verhaltens v. Emulsionen u. d. Verhaltens v. Fett im Protoplasma; Pietrkowski, Biochem. Ztschr. 98, 92 (1919), über d. Anwendung d. Ultramikroskopie z. Studium d. Gifftwirkung.

⁸⁰⁰ S. Tschahotine, C. r. soc. de biologie 84, 534; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1; Beloff u. Mandelstamm; Biochem. Ztschr. 140, 543, 548; Chem. Zentralbl. 1924, I, 55; M. J. Breitmann, Biochem. Ztschr. 144, 81; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1677.

⁸⁰¹ E. Küster, Liesegangsche Ringe unter dem Mikroskop, Koll. Ztschr. 18, 107; Chem. Zentralbl. 1916, II, 211. W. Moeller, Diffusionsstrukturen in Gelatine-Salz-Gallerten, Koll. Ztschr. 20, 242; 22, 155; 23, 11; Chem. Zentralbl. 1917, II, 90; 1918, II, 167 u. 791.

⁸⁰² R. Ed. Liesegang, Ztschr. wiss. Mikroskop. 31, 466; Chem. Zentralbl. 1915, II, 98. — Eine ausführliche Besprechung der hier in Betracht kommenden Erscheinungen findet man bei R. E. Liesegang, „Chemische Reaktionen in Gallerten“ (Dresden u. Leipzig 1924).

diffundieren in Gallerten überhaupt nicht. Kommt es zu einer rhythmischen Fällung, so hängt die Ausbildung der Ringsysteme wiederum ab von der Konzentration der Gallerte an zu fällendem Stoff und auch von der Natur der Gallerte.⁸⁰³ Es ist ferner zu bedenken, daß der Niederschlag der Ringe die weitere Diffusion hemmt.⁸⁰⁴ Neutralstoffe sind im allgemeinen von keinem Einfluß auf die Phänomene,⁸⁰⁵ können jedoch (z. B. KNO_3) gelegentlich eine Beschleunigung ihrer Ausbildung veranlassen, indem sie auf die Gallerte lösend wirken. Uebrigens zeigen sich auch in wässrigen Lösungen unter geeigneten Bedingungen rhythmische Niederschlagsbildungen.⁸⁰⁶ — Bemerkenswert ist ferner die Entdeckung, daß z. B. bei Froschhautmembran die Durchlässigkeit für einzelne Stoffe von der Richtung der Diffusion abhängt;⁸⁰⁷ von den Kationen wird das Na-Ion nur in einer Richtung durchgelassen, saure Farbstoffe können meist nur von außen nach innen, basische nur entgegengesetzter Richtung durchtreten. Trotz der aufgezeigten mannigfachen Komplikationen hat die Mikrochemie zum lokalisierten Nachweis von Reserve- und Gerüststoffen, sowie der Sekrete und Exkrete der Zellen bereits gute Dienste geleistet. Dagegen kann die mikrochemische Methodik von heute bei der Lösung der Stoff- und Formwechselprobleme nach Brunswik⁸⁰⁸ wegen zu geringer Empfindlichkeit und zu wenig subtiler Lokalisation nicht ent-

⁸⁰³ A. W. Foster, Journ. Physical. Chem. 23, 645; Chem. Zentralbl. 1921, III, 1061. — G. L. Kite, Americ. Journ. Physiol. 37, 282; Chem. Zentralbl. 1915, II, 959; gibt Methoden zur Untersuchung der Permeabilität des internen Cytoplasmas von Tier- und Pflanzenzellen an und findet, daß die einzelnen Bausteine des Plasmas verschiedene Durchlässigkeit für Wasser, Farbstoffe und Kristalloide besitzen. (Die Geschwindigkeit des Eindringens ist nach ihm der Konzentration der lebenden Zelle umgekehrt proportional.) — In diesem Zusammenhange sei noch auf Berczeller, Biochem. Ztschr. 84, 59; Chem. Zentralbl. 1918, I, 353, „zur physikalischen Chemie der Zellmembranen“, hingewiesen.

⁸⁰⁴ F. Köhler, Rhythmische Reaktionen, Koll. Ztschr. 19, 65; Chem. Zentralbl. 1916, II, 864.

⁸⁰⁵ R. Ed. Liesegang, Koll. Ztschr. 18, 16 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, I, 1050.

⁸⁰⁶ K. Notboom, Koll. Ztschr. 32, 247; Chem. Zentralbl. 1923, I, 1549; C. H. Davies, Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 2698; Chem. Zentralbl. 1923, III, 1054.

⁸⁰⁷ E. Wertheimer, Pflügers Arch. d. ges. Physiol. 200, 354 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 346.

⁸⁰⁸ Die Naturwissenschaften 11, 881 (1923); diese Ztschr. 2, 23.

scheidend mitwirken. „Versuche in dieser Richtung müssen aus theoretisch errechenbaren Gründen zu völligem Mißerfolge führen.“

Bezüglich der Färbungsmethodik mögen einige Hinweise genügen:

Becher, Untersuchungen über Echtfärbung der Zellkerne mit künstl. Beizenfarbstoffen u. d. Theorie d. histolog. Färbeprozesses mit gelösten Lacken. Berlin 1921. — Hiezu J. Kisser, Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 115; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1417.

O. Kestner, Z. Chemie mikroskop. Färbungen, Arch. f. Dermatol. 130, 472 (1921).

Gertz verwendet Anthocyanfarbstoffe f. Kernfärbungen, Färbungen v. Proteinkörnern, gerbstoffhaltigen Zellen u. verholzten Zellwänden. Ztschr. wiss. Mikroskop. 33, 7; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1070.

Schulemann, über vitale Färbungen mit sauren Farbstoffen, Biochem. Ztschr. 80, 1; Chem. Zentralbl. 1917, I, 1006.

S. G. Unna, über d. Beeinflussung d. chem. Wirkung verschied. Stoffe auf frisches Muskelgewebe durch freien u. gebundenen aktiven Sauerstoff: Biochem. Ztschr. 79, 355; Chem. Zentralbl. 1917, I, 790.

E. Wertheimer, über den Einfluß v. Ionen auf Farbstoffe u. d. Anfärbbarkeit v. Geweben: Pflügers Arch. d. ges. Physiol. 202, 383; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2185.

b) Mikrochemie der Pflanzen:⁸⁰⁰ H. Molisch⁸¹⁰ stellt Aschenbilder von Pflanzenteilen durch Glühen im Porzellantiegel her. Die Beobachtung erfolgt nach Einbettung in Anilin oder Phenol unter dem Mikroskop. Molisch betont, daß man im Aschenbild oft eine klarere Uebersicht über die morphologischen Verhältnisse gewinnt als in Schnitten. Bezüglich der von demselben Autor⁸¹¹ gefundenen Blaufärbung der Pflanzenaschen durch Chlorzink-Jod stellt O. Dischendorfer⁸¹² fest, daß sie infolge der Absorption freien Jods durch die sich bildenden Zinknieder-

⁸⁰⁰ An einschlägiger Literatur sei etwa genannt: V. Gräfe, Chemie der Pflanzenzelle (Berlin 1922); Die physikalisch-chem. Analyse der Pflanzenzelle, Methodik d. Permeabilitätsbestimmung bei Pflanzenzellen, Anwendung v. Absorption u. Kapillarität z. biochem. Analyse (Biol. A. M. Abt. 11, T. 2, S. 1, 28, 81); R. Höber, Physikal. Chem. d. Zellen u. Gewebe (5. Aufl., Leipzig 1922); A. Meyer, Morphologische u. physiologische Anatomie d. Zellen d. Pflanzen u. Tiere (Teil 1, Jena 1920); O. Tunmann, Aus d. Gebiet d. Pflanzenmikrochemie (Anleitung f. Anfänger); d. mikrochem. Nachweis einiger wicht. organ. Pflanzenstoffe (Mikrokosmos 9, H. 1 bis 7 u. 10 bis 13, 1915/16).

⁸¹⁰ Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math. naturw. Kl. 129, 261 (1920); M. d. Pflz. 9. — Hiezu G. Klein, Pharmazeut. Presse 17 (1922).

⁸¹¹ Ber. Disch. bot. Ges. 38, 299 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 340.

⁸¹² Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 138 (1921). Siehe auch unter CO₂.

schläge zustande kommt. — *Lukasiewicz*⁸¹³ weist die Pektinkörner im Kopf- und Halsteile der Brennhaare von *Urtica dioica* L. nach, indem er auf dem Platinblech verascht und hierauf mit Schwefelsäure behandelt: Infolge des Kalziumkarbonatgehaltes der Asche der Pektinkörner bilden sich an den Stellen, wo diese lagen, Kohlendioxydblasen, während sich das Lumen der Haare mit Gipsnadeln füllt. — Die in der Wurzel von *Althaea offic.* und *A. rosea* zu beobachtenden Kristallsphärite bestehen nach *Famy*⁸¹⁴ zur Hauptsache aus Kalziumphosphat. — Dauerpräparate von kristallisiertem Chlorophyll hat *O. Zoth*⁸¹⁵ hergestellt.

Einige Arbeiten von vorwiegend botanischem Interesse seien im folgenden aufgezählt:

Ueber Kalkwurzeln: *J. Grüß*, Ber. Dtsch. bot. Ges. 34, 456 (1916).

Ueber Kalkkugeln u. Kieselkörper bei *Capparis*: *H. Molisch*, Ber. Dtsch. bot. Ges. 34, 154 (1916).

Ueber das Vorkommen von Gipskristallen b. d. *Tamaricaceae*: *H. Brunswik*, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math., naturw. Kl., Abt. 1, 129, 115 (1921).

Ueber die Schollen i. d. Blättern d. *Symplocos*arten: *F. W. Neger*, diese Ztschr. 2, 25.

Ueber Kieselkörper i. d. Epidermis v. *Campelia Zanonia* Rich.: *H. Molisch*, Ber. Dtsch. bot. Ges. 36, 277 (1918).

Riesenkieselkörper i. Blatt v. *Arundo Donax*: Derselbe, ebenda 36, 474.

Entwicklung d. Stärkekörner i. d. Wurzeltrieben d. Kartoffel: *L. Linde* u. *Nottin*, Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 40, 343; Chem. Zentralbl. 1923, III, 397.

Zu *Pfeffers* Angaben über d. Verhalten d. Globoide zu konz. Alkali: *W. Plahl*, Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 31 (1923).

Die Oxydation d. Ligninalkohols zu Ligninsäure u. d. Vorkommen v. Ligninsäuren i. d. Natur: *J. Grüß*, Ber. Dtsch. bot. Ges. 41, 53 (1923).

Bestandteile d. Holzes, d. d. Phloroglucin- u. Anilinfärbung hervorrufen: *Wichelhaus* u. *Lange*, Ber. 49, 2001.

Ueber einen leicht krist. Gerbstoff in *Dionaea muscipula*: *H. Molisch*, Ber. Dtsch. bot. Ges. 33, 447 (1916).

Zur Mikrochemie d. *Droseraceae*: *M. Fünfstück* u. *Braun*, ebenda 34, 160 (1916); die Naturwissenschaften 4, 306.

Chemie d. Flavonexkrete bei den *Primulinae*: *H. Brunswik*, Sitzber. Akad. d. Wiss. Wien, Abt. 1, 131, 221 (1922).

Ueber flavonführende Farbhölzer: *J. Kissner*, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Abt. 1, 132, 19.

Mikrochem. Untersuchg. einiger gezüchteter Orchideae auf Alkaloid u. Gerbstoff: *Wester*, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31, 179 (1921).

⁸¹³ Acta Soc. Botan. Poloniae 1, Nr. 3 (1923).

⁸¹⁴ Pharm. Presse 1922, H. 23.

⁸¹⁵ Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 142 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, I, 309.

Ueber Hesperidinsphärite im lebenden Hautgewebe v. Anthurium Biotii Linden: H. Brunswik, Ber. Dtsch. bot. Ges. 39, 208 (1921).

Verbreitung d. Hesperidins bei d. Galicac; ein neuer Fall v. chem. Rassen: G. Klein, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Abt. 1, 130, 295 (1921).

Ueber Serratulin: H. Molisch, Ber. Dtsch. bot. Ges. 34, 554 (1916).

Studien über d. Anthochlor: G. Klein, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Abt. 1, 129, 341 (1920), u. 130, 237 (1921). Siehe auch M. d. Pflz. 268.

Krist. Karotin i. d. Nebenkrone v. Narcissus poeticus: H. Molisch, Ber. Dtsch. bot. Ges. 36, 281 (1918).

Ueber d. Nachw. u. d. Vorkommen v. Karotinoiden i. d. Pflanzen: C. van Wisselingh, Flora 107, H. 4 (1915); Pharm. Weekblad 52, 969; M. d. Pflz. 251.

Das Chlorophyllkorn als Reduktionsorgan: H. Molisch, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math. naturw. Abt. 127, H. 6 u. 7 (1918); Ber. Dtsch. bot. Ges. 39, 136 (1921).

Ueber d. Fucosanblasen d. Phaeophyceen: H. Kylin, Ber. Dtsch. bot. Ges. 36, 10 (1918).

Die Reaktionen d. Allinante: Art. Meyer, Ber. Dtsch. bot. Ges. 34, 168 (1916).

Verhalten d. Zystolithen gegen Silber und andere Metallsalze: H. Molisch, Ber. Dtsch. bot. Ges. 36, 477 (1918).

Kristallbildung i. toten Zellen v. Spirogyra: O. Loew, Flora, N. F. 9, 67.

Kristallisierte Körper in Samen Strychnos nux vomica L.: O. Tunmann, Pharm. Post 51, 341 (1918).

Organische krist. Stoffe in Gentiana germanica Willd: H. Molisch, Ber. Dtsch. bot. Ges. 35, 653 (1917).

Ueber einen leicht krist. organ. Körper bei Linaria Arten, Derselbe, ebenda 35, 99 (1917).

Einschlüsse im Rhizom v. Rheum usw.: O. Tunmann, Ebenda 35, 191.

Sekretkugeln in Begonia: F. W. Neger, diese Ztschr. 2, 25.

Ueber orange Hydathoden bei Ficus javanica und über d. braunen Farbstoff goldgelber Weinbeeren: H. Molisch, Ber. Dtsch. bot. Ges. 34, 66 (1916).

Untersuchung d. Fruchtmarks unserer Obste: J. Kochs, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26, 221 (1916).

Die Saathaut d. Cruciferen: van Wisselingh, Pharm. Weekblad 56, 1245.

Mikrochemie d. Gattung Helleborus: Z. Zawalkiewicz, Pharm. Post 51, 681 ff.

Untersuchungen über d. Biochemie d. Meeresalgen: H. Kylin, Ztschr. physiol. Chem. 94, 337, u. 101, 236.

Ueber Jalapenknollen: O. Tunmann, Apoth. Ztg. 31, 263, 267, 273 (1916).

Zur Untersuchung v. Rhabarber: Bohrisch u. Kürschner. Apoth. Ztg. 31, 578, 585, 591 (1916).

Ueber d. Nachw. v. Curcuma im Rhabarber: O. Linde, ebenda, 31, 614.

Die mikrochem. Unters. v. Rhapontik u. Rheum: Ch. Wimmer, Pharm. Ztg. 64, 348 (1919).

Unterscheidung d. Rhamnusdrogen: O. Tunmann, Schweiz. Apoth. Ztg. 53, 313, 325.

Ueber Verfälschungen v. Safran: Derselbe, Apoth. Ztg. 31, 230 (1916).

Prüfung d. Anthrachinondrogen: L. Kofler, Ztschr. Allg. Oest. Apoth. Ver. 56, 231 (1918).

Mikro-bakteriologische Differentialdiagnose im hohlen Objektträger: W. Halle u. Pribram, Wiener klin. Wchschr. 29, 740.

Mikro-bakteriologische Diagnose durch Gärung: O. Senmit-Jensen, C. r. soc. de biologie 83, 502 (1920).

Chemische Untersuchung über d. Eindringen v. Sublimat i. d. Bakterienleib: K. Süpfle, Arch. f. Hygiene 93, 252.

c) Mikrochemietierischer Stoffe: A. Policard⁸¹⁶ verascht histologische Schnitte am Objektträger im elektrisch erhitzten Quarzrohr und gewinnt derart ein Mineralskelett; aus der Färbung desselben soll man den Eisengehalt abschätzen können. Es wird auch eine optische Methode zum Vergleich der Färbung mit einem Standardpräparat beschrieben. Heine⁸¹⁷ hat vergleichende Untersuchungen über den forensischen Wert der Hämin- und der Hämochromogenprobe ausgeführt und empfiehlt letztere. Die Metallverbindungen des Hämatoporphyrins studierte J. A. Milroy⁸¹⁸ und fand eine besondere Beständigkeit der Stannoverbindung, auf die sich dadurch ein besonders empfindlicher Nachweis gründen läßt. Der Auszug verdächtiger Flecke mit siedender Essigsäure wird mit etwas Stannochlorid versetzt, eine Minute gekocht, filtriert, nach Zusatz von wenig festem Natriumacetat nochmals gekocht, abgekühlt, filtriert und spektroskopisch untersucht. Die Absorptionsbanden entsprechen jenen des Oxyhämoglobins. R. Heller benutzt zum Nachweis von Blut⁸¹⁹ bzw.

⁸¹⁶ Compt. rend. 176, 1012, 1187; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 313; diese Ztschr. 2, 197. — Vgl. L. Herrera, Compt. rend. 130, 538; Chem. Zentralbl. 1925, I, 1748.

⁸¹⁷ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 53, 268 (1912); Ztschr. anal. Chem. 55, 224. — Man sehe dazu W. Beam u. Freak, Biochemical Journ. 9, 161 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 1271; Zawalkiewicz, Pharm. Post 51, 45 (1918), und K. Mahler, Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Med. 2, 641; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 704.

⁸¹⁸ Biochemical Journ. 12, 318 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, I, 856.

⁸¹⁹ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 131 51, 219; Chem. Zentralbl. 1916, I, 998.

von Spermaspuren⁸²⁰ Fluoreszenzerscheinungen. Winzige eingedunstete Tröpfchen von Menschenblut (oder auch von Harn) geben nach R. Kempf⁸²¹ charakteristische Sublimate.

Im übrigen sei verwiesen auf:

Herstellung mikroskopischer Dauerpräparate von Hämoglobinkristallen: O. Zoth, Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 139.

Ueber physikalisch-chem. Unters. d. Blutseris: I. Traube, Internat. Ztschr. f. Biol. 1, 389, 479 (1914); Münchener med. Wchschr. 61, 1713.

Best. d. Volumens d. Blutkörperchen: R. Steinbach, Ztschr. f. Biologie 74, 131 (1922).

Beziehung zw. Anzahl u. Größe d. Blutkörperchen u. d. Durchsichtigkeit ihrer Suspensionen: J. Holker, Biochemical Journ. 15, 226 (1921).

Mikroskopische Blutunters. bei Bleiarbeitern: G. Seiffert, Münch. med. Wchschr. 68, 1580 (1921). — Hiezu H. Engel, ebenda 69, 626.

Mikromethode f. serologische Reihenversuche: L. Berczeller, Wiener klin. Wchschr. 31, 100 (1918).

Wassermann-Reaktion im hohlen Objektträger: W. Halle u. Příbram, ebenda 29, 1012 (1916).

Mikro-Wassermann-Reaktion: L. Berczeller u. Mitarbeiter, Biochem. Ztschr. 83, 315 (1917); Berliner klin. Wchschr. 54, 1081 (1917).

Mikro-Sachs-Georgi-Flockungsreaktion: H. Lipp, Münch. med. Wchschr. 66, 1200 (1919).

Differenzierung kleinster Blutspuren nach der Serumpräzipitin-Reaktion v. Uhlenhuth: A. M. Marx, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 131 59, 149 (1920).

Mikrochem. u. mikroskopischer Nachw. v. Nahrungsmitteln tier. u. pflanzlichen Ursprungs in d. Faeces: van Eck, Pharm. Weekblad 59, 234 (1922).

II. Quantitative Analyse.

Wenn P. D. C. Kley⁸²² im Jahre 1915 schreibt: „Die Zeit jedoch ist noch nicht da, auch die quantitative mikrochemische Analyse für allgemeine Anwendung empfehlen zu können“, so hat dies damals nach Publikation der Arbeiten von I. Bang,⁸²³ F. Emich und J. Donau⁸²⁴ und F. Pregl⁸²⁵ bereits nicht mehr zu Recht

⁸²⁰ Ebenda 131 50, 37; Großmanns Fortschr. d. Chem. usw. 12, 84.

⁸²¹ Ztschr. anal. Chem. 62, 290 (1923).

⁸²² M. A. 8.

⁸²³ Biochem. Ztschr. Bände 49, 51 und 57.

⁸²⁴ Monatsh. Chem. Bände 30, 32, 33, 34.

⁸²⁵ Biochem. A. M. 5, 1307.

bestanden. Und in den Berichtsjahren hat gerade die quantitative Methodik einen derartigen Ausbau erfahren, daß es kaum möglich ist, im nachfolgenden einen umfassenden Ueberblick über den Entwicklungsgang zu geben.

Nachdem im letzten Dezennium neben der Torsionswage von Hartmann & Braun hauptsächlich die Kuhlmannsche Mikrowage zu quantitativen Arbeiten herangezogen wurde, gewann man in der Wahl der Geräte eine größere Freiheit, wodurch die Methodik mannigfache Bereicherung erfahren hat. Für den Wägungsbereich dieser letzteren Wage wurde auch von R. Strebing⁸²⁷ und L. Radlberger⁸²⁸ einerseits, vom Berichtserstatter⁸²⁷ anderseits der Beweis erbracht, daß es möglich ist, mit einer festen Probe von 1 bis 5 mg Gewicht ein Durchschnittsmuster zur Analyse zu bringen. Diese Experimentalbeweise sollen demnächst durch rein theoretische Ueberlegungen erhärtet werden.

1. Methodisches.⁸²⁸

a) Das Einwägen, bzw. Abmessen der Probe:⁸²⁹

Zum Trocknen der Proben verwendet F. Pregl⁸³⁰ einen Trockenblock oder einen Vakuum-Mikroexsiccator; zur Aufnahme der Substanz dient in beiden Fällen ein Platinschiffchen. Hygroskopische Substanzen wägt Pregl⁸³¹ in einem kleinen Wäge-

⁸²⁸ Oesterr. Chem.-Ztg. 22, 67 (1919): Mikroanalyse von Eisen, Kohle und Pyrit.

⁸²⁷ Ztschr. anal. Chem. 61, 305 (1922): Quant. Mikroanalyse von Substanzgemischen. Die weitere Beweisführung war insofern nicht überflüssig, als bezüglich der Versuche von Strebing und Radlberger der Einwand erhoben werden könnte, daß C und Ni im Eisen (event. die Gangart im Pyrit) von vornherein fein verteilt sein können. Bezüglich der Kohle vergl. S. L. Malowan, Oesterr. Chem. Ztg. 22, 84 (1919)

⁸²⁸ Ueber einige Bedingungen der quantitativen Mikroanalyse siehe C. Reichard, Pharm. Zentralh. 58, 493 und 534 (1917); Chem. Zentralblatt 1918, I, 41.

⁸²⁹ Vergl. Allgemeiner Teil, S. 000 und 000; ferner F. Emich, Aorg. A. M., 2. Bd., 2. Hälfte, S. 698 und 727. — Einen kleinen Trockenschrank beschreibt auch Holtz, Ber. 55, 1496 (1922).

⁸³⁰ O. M. 71. J. Donaus Dosenexsiccator: Monatsh. Chem. 36, 385 (1915).

⁸³¹ O. M. 70. — Man sehe auch A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Ztschr. 136, 102; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 389.

schweinchen, Flüssigkeiten in einer beiderseits geschlossenen Kapillare.⁸³² Lösungen wägt J. Donau⁸³³ auch z. B. in Schälchen ein, die auf der Wagschale unter einer kleinen Glasglocke aus-tariert wurden; das Verfahren hat aber zur Voraussetzung, daß die Verdunstung des Lösungsmittels sich in mäßigen Grenzen hält. Ueber das Abwägen von Tropfen in der Platinöse sehe man die ebenerwähnte Arbeit Donaus. Das von I. Bang geübte Ver-fahren zum Wägen der in Löschpapier aufgesaugten Blutproben auf der Torsionswaage wurde von verschiedenen Autoren zugunsten der Wägung in der Kapillarpipette auf der Kuhlmannwaage⁸³⁴ oder zugunsten des Abmessens mit der Kapillarpipette⁸³⁵ verlassen; für Kjeldahlbestimmungen wägt R. Steinbach⁸³⁶ das Blut in selbst-gefertigte Stanniolnöpfchen ein.

b) Gefäße, Erhitzen, Eindampfen, Fällen:

Beim Arbeiten mit tarierten Gefäßen ist auf die Bedingungen zu achten, unter denen sie gewichtskonstant bleiben. Platingeräte zeigen bei unvorsichtigem Erhitzen starke Gewichtsverluste;⁸³⁷ Quarz verflüchtigt sich unter 450° unter keiner Bedingung, bei 600° im hohem Vakuum bereits merklich.⁸³⁸ Im übrigen scheint Quarz-glas für größere Geräte, die gewogen werden sollen, nicht besonders geeignet zu sein.⁸³⁹ Dagegen haben sich Gefäße aus Jenaer Geräteglas bis zu 25 ccm Inhalt und 11 g Gewicht und Porzellantiegel der Berliner staatlichen Manufaktur bis zu 14 ccm Inhalt und 12 g Gewicht auf wenige Tausendstelmilligramme

⁸³² O. M. 74.

⁸³³ Monatsh. Chem. 36, 385 (1915).

⁸³⁴ Zum Beispiel A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Ztschr. 146, 304 (1924),

⁸³⁵ Zum Beispiel L. Ernst und Weiß, Wiener klin. Wochschr. 34, 174 (1921); Ztschr. anal. Chem. 63, 205 und L. Pincussen und Floros, Biochem. Ztschr. 125, 42 (1921).

⁸³⁶ Ztschr. für Biologie 75, 219 (1922); Chem. Zentralblatt 1922, IV, 478. — Vergl. F. Pregl, O. M. 183.

⁸³⁷ F. Emich, biol. A. M. Abt. I, T. 3, S. 274; G. K. Burgeß und Sale, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 561 (1915); G. K. Burgeß und Waltenberg, ebenda 8, 487 (1916); Chem. Zentralblatt 1915, II, 314 und 633 und 1918, I, 511. — Ueber den Gewichtsverlust beim Erhitzen von Gold siehe S. Pettersson, referiert Biol. A. M. Abt. I, T. 3, S. 218 und aorg. A. M. 2. Bd., 2. Hälfte, S. 721.

⁸³⁸ Pettersson, voriges Zitat.

⁸³⁹ R. Strebinger, Oest. Chem. Ztg. 21, 72 (1918).

gewichtskonstant erwiesen.⁸⁴⁰ Zum Glühen der Tiegel verwendet man am besten einen elektrischen Widerstandsofen und geht mit der Temperatur bis höchstens 1100°; als Unterlage für den Tiegel dient dabei ein unglasierter Tiegeldeckel. — Die Gewichtsabnahme beim Abreiben (Reinigen) der Gefäße mit einem Lappen schreibt N. Schoorl⁸⁴¹ der Verdünnung der in denselben befindlichen Luft durch die unvermeidliche Erwärmung zu. — Zum Reinigen der Glasgeräte (Pipetten, Hämatokriten, Nephelometer-röhren) soll sich die Weinbergsche alkalische Seignettesalzlösung⁸⁴² besser bewähren als Chromschwefelsäure. Ein vor-

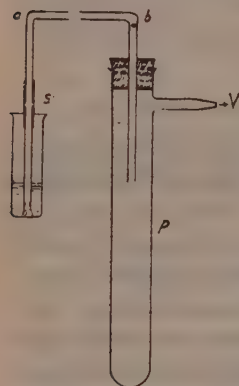


Fig. 3.

zügliches Entfettungsmittel ist auch eine Lösung von KMnO_4 in starker Schwefelsäure, doch ist beim Arbeiten damit Vorsicht geboten, da dieses energische Oxydationsmittel unter Umständen sogar eine eichene Tischplatte in Brand setzen kann. — Das Erhitzen von Flüssigkeiten in Mikrobechern (durch Abschneiden von Reagenzgläsern erhalten) kann einfach über der kleingedrehten Bunsenflamme erfolgen.⁸⁴³ Im übrigen benutze ich für Mikrobecher und größere Zentrifugierröhrchen nebenstehenden Wasserbadaufsatz, den man leicht selbst anfertigen kann und der gestattet, während des Erhitzens die Vorgänge im Gefäß zu beobachten.⁸⁴⁴

Zum Eindampfen wird durch Watte filtrierte Gebläseluft auf-geblasen (vgl. d. Figur 3). Porzellantiegel setzt man zum Erhitzen

⁸⁴⁰ A. Benedetti-Pichler: Ztschr. anal. Chem. 64, 411 (1924) und H. Häusler, ebenda 64, 366. Es könnte noch erwähnt werden, daß nach G. A. Williams und J. B. Ferguson, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 635; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2666, bei 515° ein Kubikzentimeter Quarzglas 0.0097 ccm Wasserstoff, bzw. 0.0102 ccm Helium und das gleiche Volum Pyrexglas 0.0083 ccm Helium löst. Ueber Zirkongefäße sehe man Ruff und Lauschke, Ztschr. anorg. Chem. 97, 73; Chem. Zentralbl. 1916, II, 968.

⁸⁴¹ Chem. Weekblad 16, 481 (1919).

⁸⁴² Siehe qualitative Analyse, S.

⁸⁴³ F. Pregl: O. M. 204.

⁸⁴⁴ Prakt. 63; hiezu H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 361, und ferner J. Pollak, diese Ztschr. 2, 189, der einen besonderen Wasserbadeinsatz für kleine Reagenzgläschen beschreibt und das Mischen durch Leiten von Luft durch die Probelösung bewirkt.

darin befindlicher Flüssigkeit am einfachsten auf ein Asbestdrahtnetz und stellt eine Mikroflamme unter. A. v. Szent-Györgyi und T. Tominaga⁸⁴⁵ benutzen zum Eindampfen im Vakuum birnförmige Gefäße von 20 bis 150 ccm Inhalt, deren Mündung mit einer aufgeschliffenen Kappe verschlossen wird. Die Kappe besitzt zwei Ansätze; der eine, seitliche, wird mit der Vakuumleitung verbunden, der zweite, über der Mündung der Birne angebrachte, wird mit dem Finger oder durch einen (mit einem Schlauchstück angesetzten) Glashahn verschlossen. Während des Verdampfens wird der Inhalt mit der Hand in energisch kreisender Bewegung erhalten. Soll der Rückstand (Fett, Lipoid) gewogen werden, so benutzen die Genannten ein flaschenartiges Gefäß mit zwei langen Hälsen, bezüglich dessen auf die Originalarbeit verwiesen sei.⁸⁴⁶ — Endlich sei erwähnt, daß J. Donau⁸⁴⁷ die Schlauchverschlüsse seiner Fällungsröhrchen durch Glasschliffe ersetzt hat.

c) Quantitative Trennung der festen von der flüssigen Phase:

a) Durch Zentrifugieren:⁸⁴⁸

Erich Gartner⁸⁴⁹ fällt die Wägungsform über Anregung von F. Emich in einem Zentrifugierröhrchen von 4 bis 5 ccm Inhalt (aus Jenaer Geräteglas), das zuvor mit einem Glasstäbchen (Rührer) auf der Mikrowage austariert wurde. Die über dem mit der elektrischen Zentrifuge zusammengepreßten Niederschlag stehende Lösung wird mit einer durch einen Aspirator betätigten Pipette abgehoben, das Sedimentröhrchen hierauf mit der Waschflüssigkeit gefüllt, der Niederschlag mit dem Rührer aufgewirbelt, abermals zentrifugiert, nun das Waschwasser abgehoben, usw. Es wird im ganzen viermal und schließlich noch einmal mit Alkohol gewaschen, dann getrocknet und gewogen. Referent zieht zum Abhebern einen mit Vakuum ansaugenden Kapillarheber vor; der in die Flüssigkeit eintauchende Teil der Kapillare kann mit dem Sedimentröhrchen austariert

⁸⁴⁵ Biochem. Ztschr. 146, 232, 233 (1924).

⁸⁴⁶ Vgl. Krämer unter „Mikrodumas“.

⁸⁴⁷ Monatsh. Chem. 36, 383 (1915).

⁸⁴⁸ Vgl. Hamburger: Die Zentrifuge im chemischen Laboratorium, Ztschr. anal. Chem. 56, 95 (1917).

⁸⁴⁹ Monatsh. Chem. 41, 490 (1920). Vgl. F. W. Rixon, Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 255 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 883.

werden. Das Verfahren eignet sich für Bestimmungsformen, die vor der Wägung nicht gegläht werden müssen und für solche Fälle, in denen der Niederschlag gelöst und titriert oder (etwa im Gang einer Trennung) irgendwie weiter behandelt werden soll. Wird jedoch die Lösung, aus der die Fällung erfolgte, weiter verarbeitet, so wird die durch das Waschverfahren notwendig eintretende starke Verdünnung häufig unangenehm empfunden werden. In dieser Hinsicht arbeiten die folgenden Filtrationsverfahren günstiger.

β) Durch Filtrieren:

Die Methodik des Arbeitens mit den für die Verwendung der Nernst wage bestimmten Filterschälchen aus Platinfolie wurde von J. Donau noch des weiteren ausgebaut.⁸⁵⁰ — Dagegen gestattet die zulässige Belastung der Kuhlmannschen Mikrowage auch die Verwendung kleiner Porzellan- oder Platin-Gooch tiegel. Davon hat F. Pregl⁸⁵¹ besonders die Neubauertiegel mit eingepreßter Platin-Iridium-Filtermasse (Bezugsquelle: Heraeus in Hanau a. M.) geeignet gefunden. Nachdem das Arbeiten mit diesen Tiegeln nach der ursprünglichen Pregl'schen Methodik ziemliches Geschick vom Experimentator verlangte, hat O. Wintersteiner⁸⁵² ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Ueberführung des Niederschlages aus dem Fällungsgefäß in den Tiegel, analog wie beim Pregl'schen Halogenfilterröhrchen, automatisch unter Zuhilfenahme eines Hebers erfolgt. — P. A. Thiessen⁸⁵³ gibt dem Platinsieb tiegel Schiffchenform.

Das Pregl'sche Halogenfilterröhrchen versieht A. v. Szent-Györgyi⁸⁵⁴ mit einer aufgeschliffenen Kappe und verengt das Lumen des Schaftes, um damit auch bei großer Luftfeuchtigkeit arbeiten zu können; doch wurden später bei derartigen Filterröhrchen Gewichtsschwankungen von 10 bis 20 γ festgestellt. Zur Filtration voluminöser, kolloidaler Niederschläge gibt derselbe Autor auf die Asbestfüllung noch eine Lage Glaswolle. R. Strebing⁸⁵⁵ arbeitet mit Filterröhrchen aus Quarzglas.

⁸⁵⁰ Monatsh. Chem. 36, 381 (1915).

⁸⁵¹ O. M. 142.

⁸⁵² Diese Ztschr. 2, 14 (1924).

⁸⁵³ Diese Ztschr. 2, 3 (1924).

⁸⁵⁴ Biochem. Ztschr. 136, 102; 146, 303; Chem. Zentr. 1923, IV, 389.

⁸⁵⁵ Oest. Chem. Ztg. 21, 72 u. 74 (1918).

Zum Glühen verwendet er einen elektrischen Röhrenofen (Verbrennungsofen); nach beendetem Glühen kommen die Filterröhrchen sogleich in eine Glashülse, in der sie dann auch gewogen werden. Um Bariumsulfat in das Filterröhrchen zu überführen, gibt G. Wagner⁸⁵⁶ dem Heberrohr ein geringeres Lumen, wodurch eine größere Stromgeschwindigkeit erzielt wird, die auch diesen dichten und feinkörnigen Niederschlag mitreißt. Wagners Filterröhrchen ist übrigens auch aus Quarzglas gefertigt; zum Erhitzen desselben auf 600° gibt er einen besonderen Block an. Ueber die Verwendbarkeit von Mikro-Filterröhrchen mit eingeschmolzener Filterplatte aus gesintertem Glas⁸⁵⁷ steht ein endgültiges Urteil noch aus. — Erich Gartner⁸⁵⁸ verbindet auf F. Emichs Vorschlag hin das Fällungsgefäß mit dem Filterröhrchen, indem er dem Kelch des letzteren eine Glaskugel von 4 cm Durchmesser (mit seitlichem Tubus) anblasen läßt. Wird die Probe gleich in die Kugel des Fällungsfilterröhrchens eingewogen, so genügen drei Wägungen für eine Bestimmung. Das quantitative Ueberführen des Niederschlages auf das Filter entfällt, nachdem das Fällungsgefäß (die Kugel) ja mitaustariert ist.

Eine hervorragend handliche Filtrationsmethode, die an Einfachheit und Exaktheit nicht so bald überboten werden dürfte, verdankt man F. Emich,⁸⁵⁹ der ein Tauchfilter (Filter- oder Saugstäbchen genannt) mit dem Fällungsgefäß (Mikrobecher oder Porzellantiegel) zusammen austariert. Auch dieses Verfahren gestattet also, mit drei Wägungen pro Bestimmung das Auslangen zu finden; das quantitative Ueberführen des Niederschlages aufs Filter entfällt ebenfalls. Die Filterstäbchen sind in der entsprechenden Form aus Glas oder Quarzglas einfach herzustellen; außerdem können sie in Platin ausgeführt mit Neubauer-Filtermasse von der Firma Heraeus (Hanau a. M.) bezogen werden. Weitere Ausführungsformen sind in Erprobung. Zur Filtration wird der Stiel des Saugstäbchens etwa mittelst eines Fahrradventilschläuchchens⁸⁶⁰ an den

⁸⁵⁶ Ztschr. angew. Chem. 36, 494 (1923); diese Ztschr. 1, 92. — Hiezu R. Strebing, diese Ztschr. 1, 58 (1923).

⁸⁵⁷ P. H. Prausnitz, Chem. Ztg. 48, 109 (1924).

⁸⁵⁸ Monatsh. Chem. 41, 477 (1920).

⁸⁵⁹ Prakt. 63; hiezu H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 361 und A. Benedetti-Pichler, ebenda 64, 409 (1924).

⁸⁶⁰ Diese werden neuerdings auch von Szent-Györgyi und Tominaga, Biochem. Ztschr. 146, 232, für verschiedene mikrochem. Zwecke empfohlen.

Heber angesetzt, der in die mit der Vakuumleitung verbundene Saugflasche führt. Soll das Filtrat weiter verarbeitet werden, so fängt man es in einem passenden, eventuell bereits austarierten Gefäß auf. Mit Hilfe der Filterstäbchens meistert man jeden Niederschlag; muß er gegläht werden, so fällt man in einem Porzellantiegel und verwendet ein Stäbchen aus schwerschmelzbarem Glas (bis zirka 900°), Quarzglas, Porzellan oder Platin. Für Niederschläge, die nur getrocknet werden, genügt selbstredend als Fällungsgefäß ein Mikrobecher aus Schott'schem Geräteglas, das Stäbchen kann aus gewöhnlichem Biegeglas gefertigt sein. Da zur Herstellung der Filterschicht eine sehr geringe Asbestmenge genügt, zeigen die Saugstäbchen auch eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz. Nur in besonderen Fällen, in denen man mit Flüssigkeitsmengen von mehr als 15 bis 25 ccm zu arbeiten gezwungen ist, da sich das Eindampfen aus irgendwelchen Gründen verbietet, wird man auf den Gebrauch des Filterstäbchens verzichten müssen, da man derart große Fällungsgefäße für die Zwecke der Mikroanalyse nicht mehr genügend gewichtskonstant bekommt. In solchen Fällen wird man sich dann des Preglschen Filterröhrchens oder des Neubauer-tiegels bedienen. Beim Arbeiten mit dem Saugstäbchen bedient sich Berichtserstatter zum Waschen der Niederschläge auch eines mit Gebläseluft betriebenen Sprühhapparates, wodurch man die ohnehin geringe Menge der benötigten Waschflüssigkeit noch weiter herabsetzen kann.

Zum Klarfiltrieren von Lösungen benutzen Szent-Györgyi und Tominaga⁸⁶¹ einen Kapillarheber mit Asbestfilter, das in einer kugelförmigen Erweiterung des absteigenden Heberrohres eingeschlossen ist. Zum quantitativen Uebertragen einer Flüssigkeit von einem Gefäß in ein anderes bedient man sich entweder einer Pipette oder eines (eventuell mit Vakuum betätigten) Kapillarhebers.

d) Reagenzien:

Die Zugabe, bzw. Dosierung flüssiger Reagenzien erfolgt nach den meisten Autoren mit Pipetten. Die Reinheit wird am sichersten durch einen blinden Versuch erprobt. Mit großem Vorteil arbeitet man mit gasförmigen Reagenzien, die

⁸⁶¹ Biochem. Ztschr. 146, 234 (1924).

meist leicht im Zustande genügender Reinheit zu erhalten sind. Bei den geringen Flüssigkeitsmengen, mit denen man in der Mikrochemie arbeitet, genügt in der Regel ein Aufblasen des Gasstromes auf die Oberfläche der Flüssigkeit, die öfter geschüttelt oder umgerührt wird, um eine Reaktion (Fällung) quantitativ durchzuführen. Durch Verdünnung mit indifferenten Gasen (Luft) gelingt es, die Einwirkung zu verlangsamen (Neutralisation durch Aufblasen von Ammoniak-Luft.)⁸⁰²

e) Rückstandsbestimmungen:

In Platinfolieschälchen konnte F. Emich⁸⁰³ mit Hilfe von hochempfindlichen Nernstwagen Rückstandsbestimmungen mit einigen Hundertstelmilligrammen Substanz durchführen. Der absolute Fehler betrug dabei bei den einzelnen Versuchen maximal $\pm 0,1$ bis $0,2\%$. Mit Hilfe der Kuhlmannschen Mikrowage sind Rückstandsbestimmungen mit wenigen Milligrammen in Platin- oder (weniger rasch) Porzellantieglern von zirka 1 ccm Inhalt leicht auszuführen. Besonders rasch ist die Veraschung in Pregls Mikromuffel⁸⁰⁴ im Platinschiffchen durchführbar.

2. Quantitative Bestimmung anorganischer Stoffe.⁸⁰⁵

a) Trennungen:

Quantitative mikrochemische Trennungsverfahren sind nur für wenige Fälle ausgearbeitet worden. Es zeigt sich die sehr ausgesprochene Tendenz, durch Verwendung spezifischer Reaktionen auch in kompliziert zusammengesetzten Gemischen die einzelnen Bestandteile direkt zu bestimmen. Dieses Bestreben ist um so mehr berechtigt, als durch den Wegfall der Trennungsoperationen eine große Zahl von Fehlerquellen ausgeschaltet wird.

Bearbeitet wurden in den Berichtsjahren die folgenden Trennungen, die unter den gesperrt gedruckten Elementen des weiteren besprochen sind: Ca von Mg (L. Dienes, A. Hirth, B. Kramer und Tisdall, A. Benedetti-Pichler); Rb bzw. Cs von Au und Ag und Au von Ag (E. Suschnig,

⁸⁰² A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 64, 425 (1924) und E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 486 (1920).

⁸⁰³ Monatsh. Chem. 36, 427 (1915).

⁸⁰⁴ O. M. 162 und diese Ztschr. 2, 75 (1924).

⁸⁰⁵ Ueber jodometrische Halbmikrobestimmungen des Arznei-

J. Vogell); Pt von Au und Ag (van Breukeleveen); Ag von Cu (R. Strebinger, A. Benedetti-Pichler); Pb von Sn; Ni von Fe und Cu von Ni (R. Strebinger); über die Isolierung von Cu, Zn, Co, Ni nach der Zinkmethode und ihre Trennung voneinander schreiben Bertrand und Mokragatz.

buches mit n_{100} Maßflüssigkeiten siehe E. Rupp und Maig, Arch. d. Pharm. 262, 8; Chem. Zentralbl. 1924, II, 739.